

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/58



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01809911.4

[43] 公开日 2003 年 7 月 16 日

[11] 公开号 CN 1430795A

[22] 申请日 2001.11.7 [21] 申请号 01809911.4

[30] 优先权

[32] 2001. 3.22 [33] JP [31] 83610/2001

[86] 国际申请 PCT/JP01/09756 2001.11.7

[87] 国际公布 WO02/078105 日 2002.10.3

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.22

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府门真市

共同申请人 大阪市

[72] 发明人 小槻勉 芳泽浩司 永山雅敏

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

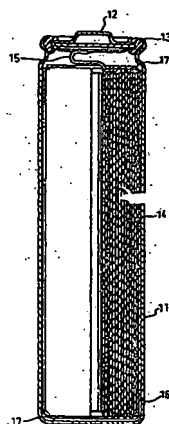
代理人 胡 焯

权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 12 页

[54] 发明名称 正极活性物质及含该活性物质的非水电解质二次电池

## [37] 摘要

为了提供低成本高容量的非水电解质二次电池,在具有包含可吸藏与释放锂离子的物质及/或作为负极活性物质的金属锂的负极、隔板、正极以及电解质的非水电解质二次电池中,前述正极的活性物质由实质上包含 2 种过渡金属元素的氧化物晶粒构成,前述晶粒的晶体结构为层状结构,构成前述氧化物的氧原子的排列是立体上最密集的充填。



ISSN 1008-4274

1. 非水电解质用正极活性物质, 其特征在于, 由包含 2 种过渡金属元素的含锂氧化物的晶粒构成, 前述晶粒的晶体结构为层状结构, 构成前述含锂氧化物的氧原子的排列是立体上最密集的充填。

2. 如权利要求 1 所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述含锂氧化物以式(1):  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{A}_y\text{B}_{1-y})_{1-x}]\text{O}_2$  表示, 式中的 A 和 B 分别表示不同的过渡金属元素,  $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 < y < 1$ 。

3. 如权利要求 1 所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述 2 种过渡金属元素选自铁、镍、锰和钴。

4. 如权利要求 3 所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述 2 种过渡金属元素为镍元素和锰元素。

5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 在前述晶粒的晶体结构中, 属于米勒指数(003)和(104)的 X 射线衍射峰的积分强度比  $I_{003}/I_{104}$  满足  $I_{003}/I_{104} < 1$ 。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 在前述晶粒的晶体结构中观测到属于米勒指数(108)和(110)的 X 射线衍射峰是 2 个分开的峰。

7. 如权利要求 1~6 中任一项所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述含锂氧化物实质上含有同比例的前述 2 种过渡金属元素。

8. 如权利要求 1~7 中任一项所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述晶粒为球形。

9. 如权利要求 1~8 中任一项所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 由具有  $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$  的粒径的前述含锂氧化物的晶粒和具有  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  的粒径的前述晶粒的二次粒子的混合物组成。

10. 如权利要求 1~9 中任一项所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述晶粒的晶胞体积随氧化而减小。

11. 如权利要求 1~10 中任一项所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 镍元素和锰元素的比例误差在 10 原子%以内。

12. 如权利要求 1~11 中任一项所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述含锂氧化物是含有 2 种以上过渡金属的氢氧化物或氧化物, 以铜  $K\alpha$  线测定的 X 射线衍射峰中在  $15 \sim 20^\circ$  观测到的峰的半幅宽度在  $3^\circ$  以下的氢氧化

物或氧化物为前体而得到。

12. 如权利要求 11 所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述 X 射线衍射峰中, 在  $15\sim 20^\circ$  观测的峰高  $H_1$  和  $30\sim 40^\circ$  观测的峰高  $H_2$  满足以下关系式:  $H_1 \geq 2 \times H_2$ 。

13. 如权利要求 11 或 12 所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 所述活性物质通过将前述前体和碳酸锂及/或氢氧化锂等锂化合物进行混合、烧结而得到。

14. 如权利要求 13 所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 在  $900^\circ\text{C}$  以上的温度下进行烧结。

15. 如权利要求 4~14 中任一项所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述含锂氧化物以式(2):  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$  表示, 式中,  $0 \leq x \leq 0.3$ 。

16. 如权利要求 7 所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述含锂氧化物以式(3):  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{A}_y\text{B}_y\text{C}_p)_{1-x}]\text{O}_2$  表示, 式中, A 和 B 分别表示不同的过渡金属元素, C 表示与 A 和 B 不同的至少 1 种添加元素,  $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 < 2y+p < 1$ 。

17. 如权利要求 16 所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 前述添加元素 C 为选自铝、镁、钙、锶、钇、镱、铁、镍、锰和钴的至少 1 种。

18. 如权利要求 16 或 17 所述的非水电解质用正极活性物质, 其特征还在于, 对应于前述过渡金属元素 A 和 B 及前述添加元素 C 的总和, 前述添加元素 C 的比例为 5~35 摩尔%。

19. 非水电解质二次电池, 其特征在于, 具有包含可吸藏与释放锂离子的物质及/或作为负极活性物质的金属锂的负极、隔板、含有权利要求 1~18 中任一项所述的正极活性物质的正极以及电解质。

## 正极活性物质及含该活性物质的非水电解质二次电池

## 技术领域

本发明涉及非水电解质电池用正极活性物质,进一步涉及容量高、价格低廉的具备含有特定正极活性物质的正极的非水电解质二次电池。

## 背景技术

近年,随着无编码、便携式AV机和电脑等的普及,作为前述机器驱动电源的电池,也迫切希望发展小型、轻量、高能量密度的电池。特别是锂二次电池,因为它是一种具有高能量密度的电池,所以可望成为今后的主力电池,其潜在市场规模也非常大。

现在市售的锂二次电池,大部分是使用具有4V高电压的 $\text{LiCoO}_2$ 作正极活性物质,但因为Co的价格昂贵,所以 $\text{LiCoO}_2$ 的价格也很高。故人们正研究能取代 $\text{LiCoO}_2$ 的各种各样的正极活性物质。其中,对含锂的过渡金属氧化物的研究最充分,其中较理想的是 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{O}_2$ ( $a+b\approx 1$ )。另外,具有尖晶石结构的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 好像正在商品化。

另外,关于用镍和锰作为高价钴替代材料的研究也很盛行。

例如,具有层状结构的 $\text{LiNiO}_2$ 可望具有较大的放电容量,但晶体结构会随充放电过程发生变化,所以劣化的程度大。因此,有人提出将能使充放电时晶体结构稳定并抑制劣化的元素添加到 $\text{LiNiO}_2$ 中。可作为这种添加元素的具体实例有钴、锰、钛、铝等元素。

下面进一步说明使用镍和锰的复合氧化物作为锂二次电池用正极活性物质的现有技术。

例如,美国专利第5393622号公报中公开了下述制造活性物质的方法。将氢氧化镍、氢氧化锰、氢氧化锂干式混合一次后烧结,将烧结物冷却到室温,再度加热烧结一次,获得通式: $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (式中 $0\leq x\leq 0.3$ 、 $0\leq y\leq 1.3$ )表示的活性物质。

另外,美国专利第5370948号公报中公开了以下制造活性物质的方法。在水溶液中一次混入锂盐、镍盐和锰盐,所得混合物经过干燥和烧结,获得通式: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (式中 $0.005\leq x\leq 0.45$ )表示的活性物质。

另外,美国专利第 5264201 号公报中公开了以下活性物质的合成方法。将镍和锰的氢氧化物或氧化物与过量的氢氧化锂混合再烧结的干式合成方法。还公开了在氢氧化锂的饱和水溶液中加入镍和锰的氧化物等,制成料浆,再进行减压干燥和烧结,获得通式:  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  (式中  $0.8 \leq x \leq 1.0$ ,  $y \leq 0.2$ ) 表示的活性物质。

另外,美国专利第 5629110 号公报中公开了使用  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  的干式混合合成方法,制得通式:  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  (式中  $0 < x \leq 0.2$ ,  $y \leq 0.2$ ) 表示的活性物质。

另外,特开平 8-171910 号公报中公开了以下活性物质的合成方法。在含锰和镍的混合水溶液中加入碱溶液,使锰和镍共沉淀,再于其中加入氢氧化锂,然后进行烧结,得到通式:  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  (式中  $0.7 \leq x \leq 0.95$ ) 表示的活性物质。

另外,特开平 9-129230 号公报公开了具有通式:  $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  (式中 M 为选自 Co、Mn、Cr、Fe、V 和 Al 的 1 种以上的元素,  $1 > x \geq 0.5$ ) 表示的组成的粒状活性物质,作为含镍和锰的活性物质,还公开了  $x=0.15$  的物质。

另外,特开平 10-69910 号公报公开了用共沉法合成的以通式:  $\text{Li}_{y-x_1}\text{Ni}_{1-x_2}\text{M}_x\text{O}_2$  (式中 M 表示 Co、Al、Mg、Fe、Mg 或 Mn,  $0 < x_2 \leq 0.5$ ,  $0 \leq x_1 < 0.2$ ,  $x = x_1 + x_2$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.3$ ) 表示的活性物质。据前述公报记述,当 M 为 Mn 的情况下,如果本来放电容量小,  $x_2$  超过 0.5, 则作为以高容量为目标的锂二次电池的正极活性物质的原有功能便失去。此外,作为锰比例最大的活性物质,公开了  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 。

美国专利第 5985237 号公报公开了具有层状结构的  $\text{LiMnO}_2$  的制造方法。它实际上是 3V 级的活性物质。

前述美国专利公报和日本专利公报记载的现有技术,为了改善  $\text{LiNiO}_2$  的循环特性等电化学特性,都保留了  $\text{LiNiO}_2$  的特性,在  $\text{LiNiO}_2$  中添加了微量元素。因此,添加后得到的活性物质中所含有的镍量总是高于锰量,提到的两者之比最多的是  $\text{Ni:Mn}=0.8:0.2$ 。作为锰量最多的比例,公开了  $\text{Ni:Mn}=0.55:0.45$ 。

但是,在这些现有技术中,因为  $\text{LiNiO}_2$  是和  $\text{LiMnO}_2$  分离的,所以很难得到具有单一相晶体结构的复合氧化物。一般认为,这是由于在共沉淀时,  $\text{Mn}^{2+}$  很容易氧化成  $\text{Mn}^{3+}$ 、而  $\text{Mn}^{3+}$  很难与  $\text{Ni}^{2+}$  形成均质复合氧化物所致。

如上所述,作为现在市售的具有 4V 高电压的  $\text{LiCoO}_2$  替代品,具有同样的层状结构、高容量、低成本的正极活性物质  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMnO}_2$  的研究开发正在进行。

但是,  $\text{LiNiO}_2$  的放电形状不是平坦的, 而且循环寿命短, 耐热性也低, 作为  $\text{LiCoO}_2$  替代材料使用还有很大问题。为此人们正在尝试在  $\text{LiNiO}_2$  中添加各种元素, 但是改进不大。另外, 因为  $\text{LiMnO}_2$  只能得到 3V 的电压, 所以开始研究不具有层状结构、而是具有容量低的尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。

也就是说, 人们在寻求具有与  $\text{LiCoO}_2$  同等的 4V 电压、显示平坦放电曲线、比  $\text{LiCoO}_2$  容量更高、价格更低的正极活性物质, 以及使用该正极活性物质的高容量、高充放电效率的非水电解质二次电池。

在特愿 2000-227858 号说明书中, 不是通过加入添加元素来改良  $\text{LiNiO}_2$  所具有的特性和  $\text{LiMnO}_2$  所具有的特性, 而是使镍化合物和锰化合物以原子水平均质分散形成固溶体, 由显现新功能的镍锰复合氧化物形成正极活性物质。

也就是说, 在现有技术中, 提出了许多添加元素, 但其中哪个元素最好, 并未从技术上搞清楚。但通过将镍和锰几乎同比例混合, 提供了能显现新功能的正极活性物质。

因此, 本发明者使镍化合物和锰化合物以原子水平均质分散, 形成固溶体, 得到显现新功能的镍锰复合氧化物, 以此为基础对含有各种过渡金属的氧化物、其组成、晶体结构和功能等进行了认真研究。

也就是说, 本发明的目的是通过使各种不同的过渡金属元素以原子水平均质分散形成固溶体的技术, 获得由显现新功能的复合氧化物形成的正极活性物质。

#### 发明的揭示

本发明涉及非水电解质电池用正极活性物质, 该活性物质由含有 2 种过渡金属元素的含锂氧化物的晶粒所组成, 前述晶粒的晶体结构为层状结构, 构成前述含锂氧化物的氧原子的排列是立体上最密集的充填。

前述含锂氧化物是以式(1):  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{A}_y\text{B}_{1-y})_{1-x}]\text{O}_2$  表示的化合物, 式中, A 和 B 分别表示不同的过渡金属元素,  $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 < y < 1$ 。即, 以前述式(1)表示的含锂氧化物包含 2 种过渡金属元素。

前述 2 种过渡金属元素选自铁、镍、锰和钴。

前述 2 种过渡金属元素最好为镍元素和锰元素。即, 前述晶粒中最好均匀分散了镍原子和锰原子。

在前述晶粒的晶体结构中, 属于米勒指数(003)和(104)的 X 射线衍射峰的积分强度比  $I_{003}/I_{104}$  小于 1。

在前述晶粒的晶体结构中观测到的属于米勒指数(108)和(110)的 X 射线衍射峰是 2 个分开的峰。

另外, 前述含锂氧化物实质上含有同比例的 2 种过渡金属元素。而且, 前述晶粒为球形。

前述正极活性物质由具有  $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$  粒径的前述含锂氧化物的晶粒和具有  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  粒径的前述晶粒的二次粒子的混合物组成。

前述晶粒的晶胞体积随氧化而减少。

镍元素和锰元素的比例误差在 10 原子%以内。

前述含锂氧化物所含的锂元素、镍元素和锰元素能满足  $1.03 \leq \text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}) \leq 1.03$  的关系式。

因此, 前述含锂氧化物是含有 2 种以上过渡金属的氢氧化物或氧化物, 以铜 K $\alpha$  线测定的 X 射线衍射峰中在  $15 \sim 20^\circ$  观测到的峰的半幅宽度在  $3^\circ$  以下的氢氧化物或氧化物为前体而得到。

在前述 X 射线衍射峰中, 在  $15 \sim 20^\circ$  观测的峰高  $H_1$  和在  $30 \sim 40^\circ$  观测的峰高  $H_2$  满足以下关系式:  $H_1 \geq 2 \times H_2$ 。

因此, 前述含锂氧化物是通过将前述前体和碳酸锂及/或氢氧化锂等锂化合物进行混合、烧结而得到的。烧结最好在  $900^\circ\text{C}$  以上的温度下进行。

前述含锂氧化物是以式(2):  $\text{Li} [\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}] \text{O}_2$  表示的化合物, 式中,  $0 \leq x \leq 0.3$ 。

前述含锂氧化物是以式(3):  $\text{Li} [\text{Li}_x(\text{A}_y\text{B}_y\text{C}_p)_{1-x}] \text{O}_2$  表示的化合物, 式中, A 和 B 分别表示不同的过渡金属元素, C 表示与 A 和 B 不同的至少 1 种添加元素,  $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $0 < 2y+p < 1$ 。

在此情况下, 前述添加元素 C 为选自铝、镁、钙、锶、钇、镱、铁、镍、锰和钴的至少 1 种。

对应于前述过渡金属元素 A 和 B 及前述添加元素 C 的总和, 前述添加元素 C 的比例为 5~35 摩尔%。

另外, 本发明还涉及这样非水电解质二次电池, 该电池由含有可吸收与释放锂离子的物质及/或作为负极活性物质的金属锂的负极、隔板、含有前述正极活性物质的正极以及电解质组成。

本发明能够提供具备高容量和高充放电效率的非水电解质二次电池。

对附图的简单说明

图 1 为本发明通过共沉淀法制造正极活性物质所用的实验设备的示意图。

图 2 为本发明制得的前体表面的 SEM(电子扫描显微镜)照片。

图 3 为本发明制得的前体截面的 SEM 照片。

图 4 为本发明通过共沉淀法制造正极活性物质所用的另一实验设备的示意图。

图 5 为本发明制得的前体的 SEM 照片。

图 6 为本发明的实施例和比较例中在各种条件下制得的前体的 X 射线衍射图。

图 7 为具有各种组成的含锂镍锰氧化物的 X 射线衍射图。

图 8 为  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$  (X 为 0.1、0.2 或 0.3) 的充放电曲线图。

图 9 为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.8}]\text{O}_2$  在 5~2.5V 下的充放电曲线图。

图 10 为含有各种过渡金属元素的含锂氧化物的充放电曲线图。

图 11 为  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的充放电曲线图。

图 12 为本发明实施例之一的圆筒型电池的简单纵截面图。

### 实施发明的最佳方式

如上所述, 本发明者们基于上述通过以原子水平均质分散镍化合物和锰化合物形成固溶体、由显现新功能的镍锰复合氧化物组成正极活性物质的现有技术, 发现如果进一步使之具有特定结构的话, 将任意 2 种过渡金属混合, 还能显现其他新功能。尤其是从组成的角度看, 以原子水平使过渡金属固溶和这 2 种过渡金属实质上几乎同比例都是很重要的。从晶体结构上看, 层状结构中氧的排列是立体上最密集的充填这一点也是很重要的。

本发明的正极活性物质由含有 2 种过渡金属元素的含锂氧化物晶粒组成, 前述晶粒的晶体结构是层状结构, 构成前述含锂氧化物的氧原子的排列是立体上最密集的充填。

以下, 对以镍和锰为过渡金属元素的情况作了详细说明, 其他过渡金属元素只要满足前述条件也能显现出新功能。

#### (1) 本发明正极活性物质的组成和结构

首先, 从晶体结构的观点来说明本发明正极活性物质的特点。

本发明的正极活性物质, 在晶体结构上具有层状结构, 属于米勒指数(003)



和(104)的 X 射线衍射峰的积分强度比  $I_{003}/I_{104}$  满足  $I_{003}/I_{104} < 1$ 。而且, 能够观测到属于米勒指数(108)和(110)的 X 射线衍射峰是 2 个分开的峰。

一般来说, 在层状结构情况下, (003)和(104)峰的积分强度比  $I_{003}/I_{104}$  满足  $I_{003}/I_{104} > 1$ 。目前主要用作锂二次电池用正极活性物质的  $\text{LiCoO}_2$  及  $\text{LiNiO}_2$  等都满足这种关系。如果满足  $I_{003}/I_{104} > 1$ , 则材料中的过渡金属会进入层状结构的锂离子层, 结果导致容量降低, 造成其使用价值下降。另外, 同时在  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiNiO}_2$  等中, 属于米勒指数(108)和(110)的 X 射线衍射峰不能观察到 2 个明显分开的峰。

与此相反, 本发明的正极活性物质的最大特征是满足  $I_{003}/I_{104} < 1$  的关系, 而且能观测到(108)和(110)的峰是 2 个明显分开的峰。虽然对于晶格中的原子位置尚未清楚, 但是结构鉴定的结果已基本表明, 本发明的正极活性物质具有层状结构, 氧的排列是立体上最密集的充填。

其次, 从元素组成的观点来说明本发明正极活性物质的特征。

首先, 说明镍和锰的组合。如果以具有层状结构的  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiMnO}_2$  的充放电曲线为基准来进行考察, 则电位分别是 Co 为 4V、Ni 为 3.7V、Mn 为 3V。因此, 在要调制具有 4V 级层状结构的活性物质时, 通常都尝试组合 Co 和 Ni, 在保留这些元素的电位特征的同时, 为了稳定晶体结构而添加微量的第 3 元素。这种组合在以下现有技术中已有记载。另外, 在现有技术中, 以 M 表示添加元素, 只是叙述了可以采用的以 M 表示的各种元素, 并没有对添加元素的电位变化进行详细探讨。

在美国专利第 5264201 号说明书中, 公开了具有以通式  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (式中,  $0.8 \leq x \leq 1.0$ ,  $y \leq 0.2$ , 但当 M 为钴的情况下, 满足  $y < 0.5$ ) 表示的组成的活性物质。作为添加元素 M, 公开了 Co、Fe、Ti、Mn、Cr 和 V。由该现有技术可知, 以镍为基准公开了许多添加元素 M, 而且其添加量都是微量的。因此, 对前述的发挥 Ni 的电位特征和仅加入添加元素, 通过添加元素的组合来控制电位这一点既未公开也无暗示。只记述了钴的添加量大, 因为 Co 具有高电位, 而且 Co 的电位几乎与 Ni 的电位相等, 这一点从来就为人熟知, 所以对该组合研究较多。

另外, 在特开平 4-267053 号公报中公开了具有以通式  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{N}_z\text{O}_2$  (M: Fe、Co、Ni, N: Ti、V、Cr、Mn) 表示的组成的活性物质, 通过 M 元素实现 4V 的电压, 通过 N 元素实现结构的稳定。

上述已有技术的核心与本发明所述的将 2 种元素以几乎相同的比例混合

而显现出新功能的技术是明显不同的。具体来说,把 Ni 和 Co 以同一比例混合而得到的具有层状结构的活性物质的电位比单独的 Ni 活性物质的电位低。另一方面,把 Ni 和 Mn 以同比例混合而得的具有层状结构的活性物质的电位比单独的 Ni 活性物质的电位高。

这种现象是不能够从具有层状结构的 Co、Ni 或 Mn 单独构成的活性物质预想到的。其理由是因为这些活性物质的电位顺序是  $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn}$ 。即,从已有技术和单独材料的电位,可以预想到活性物质的电位按  $\text{Ni-Co} > \text{Ni} > \text{Ni-Mn}$  的顺序自高向低依次减少,但实际上却按  $\text{Ni-Mn} > \text{Ni} > \text{Ni-Co}$  的顺序依次增高,出现完全相反的现象。这就暗示了通过将 2 种过渡金属以同一比例混合,合成具有层状结构的活性物质,可能显现出新功能。如上所述,本发明不仅以同比例组合 Ni-Mn,还包括使其他过渡金属元素以相同比例组合,结果显现出新功能。例如,可以想到使用 Ni、Mn、Fe、Co 和 Ti 等。

其中,最好使用镍和锰的组合。其理由如下所述。即,将前述含锂氧化物应用于锂二次电池用正极活性物质时,通过充放电锂可以出入晶格内外。在通常的活性物质中,放电末期时活性物质的电子电导度下降,放电曲线变得平缓。可以认为这是因电子电导度下降,引起极化所致。但是,组合镍和锰时,各种固有电子状态相互作用,可能抑制放电末期电子电导度显著下降。其结果是,充放电曲线变成最理想的平坦状态。

## (2)本发明的正极活性物质的制造方法

另一方面,为了制得本发明的正极活性物质,在合成前述含锂氧化物的方法上下工夫也是必须的。

以前,在合成作为正极活性物质的含锂氧化物时,是通过将含各元素的氢氧化物、碱式氢氧化物和氧化物等进行混合后再烧结。例如,在合成本发明的代表例  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  时,将  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  以及  $\text{MnOOH}$  按 2: 1: 1(摩尔比)充分混合后,在适合反应的适当温度下进行烧结。

这种干式混合合成法,在美国专利第 5393622 号、第 5370948 号、第 5264201 号的说明书上都有记载,但所有这些专利中, Mn 含量都很低,这说明用干式合成法是充分的。

但是,在实际上,前述美国专利中涉及的使用干式合成法的情况下,镍和锰原子是很难以原子水平固溶的,极难得到单一相态。另一方面,当前述 3 种混合粉末都非常细的情况下,例如使用  $0.3\ \mu\text{m}$  以下的粒子,仅靠 X 射线衍射图才可见,就可以得到单一相态。

另外,不用这种干式混合烧结法,而采用共沉淀法,可以得到更理想的氧化物。

最近研究表明,为了制得镍的复合氧化物,采用湿式共沉淀法可以得到良好结果。例如,在特开平 8-171910 号公报中,公开了镍和锰的共沉淀法。共沉淀法是在水溶液中利用中和反应同时使 2 种元素沉淀,得到作为前体的复合氢氧化物的一种方法。现在,镍的一部分仅用少量其他元素取代即可,所以用通常的共沉淀法就够了。但是如本发明所述,使实质上相同量的镍元素和锰元素以原子水平固溶,需要较高的技术,所以按现有技术是很困难的。使共沉淀法得到的作为前体的氢氧化物和锂反应,得到作为目标的含锂复合氧化物的情况下,因粒子形状不同,用于电池时的电化学特性会产生很大差别,按现有技术控制这些差别是很难的。另外,烧结温度对电化学特性也影响很大,所以必须选择适当的烧结温度。

也就是说,为了以原子水平固溶 2 种过渡金属元素,最好采用共沉淀法。采用共沉淀法固溶时,水溶液中的 2 种过渡金属元素处于离子状态(特别是镍和锰都为 2 价离子)。希望保持相同的价数,同时与滴下的碱中和进行共沉淀。但是,使用锰和镍的情况下,锰非常容易被氧化,即便是水溶液中微量存在的溶存氧也会使其充分氧化,变为 3 价离子。因此,2 价离子和 3 价离子同时存在,原子水平的固溶便不完全了。

在本发明中,为了控制这种情况,最好在水溶液中导入作为惰性气体的氮和氩等除去多余的溶存氧,或者采取预先在水溶液中添加胼等抗氧化剂(还原剂)的方法。因此,共沉淀法和已有技术的不同之处在于在惰性氛围气中发生共沉。

而且,为了把含有 2 种过渡金属元素的氧化物晶粒的晶体结构制成层状结构,使构成前述氧化物的氧原子的排列为立体上最密集的充填,可在氧化氛围气下,对前述氧化物进行一次烧结(锂盐是氢氧化锂的情况下在  $400\sim 650^{\circ}\text{C}$  的温度下进行烧结,锂盐是碳酸锂的情况下在  $600\sim 650^{\circ}\text{C}$  的温度下进行烧结)。根据需要,还可以进行粉碎、二次烧结( $950\sim 1000^{\circ}\text{C}$ )以及三次烧结( $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ )。

前述氧化物如果具有上述晶体结构,则属于米勒指数(003)和(104)的 X 射线衍射峰的积分强度比  $I_{003}/I_{104}$  满足  $I_{003}/I_{104} < 1$ 。而且,可观测到属于米勒指数(108)和(110)的 X 射线衍射峰是 2 个分开的峰。

在本发明中,作为特别理想的过渡金属元素的组合,选择镍和锰的组合。

这与以往的为了改进  $\text{LiNiO}_2$  的性能而添加各种微量元素是不同的。

2 种过渡金属元素的比例以 1:1 为佳。这种比例的化合物从来都没有实际使用过。本发明的合成方法是经过改良的共沉淀法,对烧结条件也作了很大的改进。根据共沉淀法的条件和其后的烧结条件,得到的活性物质粒子的形状是各不相同的,且电化学特性也有所改变,所以可根据目标选择条件。

以下,更具体地说明用共沉淀法制造正极活性物质的情况。在此使用的实验设备如图 1 所示。原料使用硫酸镍和硫酸锰。

分别将 1.2 摩尔/升的  $\text{NiSO}_4$  水溶液和  $\text{MnSO}_4$  水溶液的混合溶液、4.8 摩尔/升的  $\text{NaOH}$  水溶液和 4.8 摩尔/升的  $\text{NH}_3$  溶液,以 0.5 毫升/分的速度,同时加入反应槽 1 中。在反应槽 1 中,设置有圆管 2,管中装有搅拌棒 3。

在此圆管中,得到由共沉淀法生成的前体氢氧化物,同时设置在管中的搅拌棒向下(向搅拌槽的底部)施加力量。受此力作用,所得氢氧化物的微晶互相碰撞,晶体成长加速,形成晶粒。

如图 1 中的箭头所示,这些粒子通过圆管外侧由溢流排到系统外。这时得到的粒子,由于碰撞力作用,实质上是球形的。这时反应槽的温度保持在  $30\sim 50^\circ\text{C}$ 。

另外,水溶液中如果有溶存氧,则锰很容易氧化,由 2 价变成 3 价。因此,如果想得到  $\beta$  型  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2$ ,为了把溶存氧赶出该反应槽,必须用氮和氩等惰性气体在水溶液鼓泡,或者添加某种还原剂等抑制锰的氧化。

另一方面,在即使得到  $\alpha$  型  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{OH})_2 \cdot x\text{SO}_4^{2-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  也没有问题的情况下和相反想制造  $\alpha$  型的情况下,也可以很好地利用溶液中的溶存氧。

根据本发明者们的实验,从 X 射线衍射图的结果可知,在约  $30^\circ\text{C}$  的低温下可得到结晶性更好的氢氧化物。这种反应槽可以连续且高速制得复合氢氧化物,所以在工业上非常有用。但是,所得粒子的粒度分布很宽,会使粒径大小不同的粒子混在一起。

另外,超过  $10\mu\text{m}$  的大球状粒子会积留在反应槽底部,难以取出,粒径不能太大是其缺点。

图 2 所示为由该反应槽得到的具有代表性的粒子表面的 SEM 照片。

另外,图 3 所示为用这种反应槽得到的具有代表性的粒子的截面的 SEM 照片。这些照片的放大倍率分别为 1000、3000、10000 和 30000 倍。

从图 2 的(a)和(b)以及图 3 的(a)和(b)可以看出,粒子实质上是球状的。另外,从图 2 的(c)和(d)可以看出,在表面呈均匀层片的凹凸状,粒子是多孔体。

从图 3 所示的粒子截面 SEM 照片可看出, 粒子的内部与表面同样是层片状结构, 可知粒子几乎都是具有均匀孔尺寸的多孔体。为了进行参考, 把所得复合氢氧化物的化学分析(元素分析)结果的一例也示于表 1。

表 1

| 组 成                 |           |
|---------------------|-----------|
| Ni(%)               | 31.7      |
| Ni(mol/g)           | 0.00540   |
| Co(%)               | 0.054     |
| Fe(%)               | 0.053     |
| Cu(%)               | ≤0.001    |
| Mn(%)               | 28.5      |
| Mn(mol/g)           | 0.00519   |
| Na(%)               | 0.17      |
| Cl(%)               | ≤0.05     |
| SO <sub>4</sub> (%) | 0.073     |
| 压实密度(g/cc)          | 0.65      |
| 松装密度(g/cc)          | 0.44      |
| 粒径(μm)              | 12.0      |
| Mn: Ni 比            | 0.98:1.02 |

为了得到密度更高、粒径更大的球状复合氢氧化物, 也可以如下所述改变制造方法。改变后的实验设备结构如图 4 所示。在图 4 所示的设备中, 用泵 4 从进料口 5 把混合溶液打入反应槽 6 中, 再从反应槽 6 下部流到上面, 使其共沉淀, 再与沉降的微晶碰撞。材料收集部 7 设置在设备下部。因此, 结晶成长到某种程度, 比重增加的晶粒沉降到下部的收集部 7, 未成长的晶粒则被流动溶液的力量从下部带回去, 进入不下落的物料体系。

用此方法能够得到粒径为 10~20 μm 较大粒子, 且能够得到密度为 2.2g/cm<sup>3</sup> 的高密度复合氢氧化物。

用此方法得到的具有代表性的粒子的 SEM 照片示于图 5 中。图 5 的(a)、(b)和(c)分别是放大倍数为 1000、2000 和 20000 倍的 SEM 照片。这些粒子与前述多孔质粒子不同, 晶胞高密度充填, 形成很大的球状粒子。晶粒可保持氢氧化物的状态, 但当保存过程中随时间变化会出现问题的时候, 也可在低温下

进行干燥和烧结，将其转变成氧化物。

如上所述，按照本发明的方法，根据需要改变共沉淀法的条件，能制得多孔质球状粒子和高密度球状粒子。而且，粒径也可从小粒径到  $20\mu\text{m}$  的范围内自由控制。通过适当改变反应槽温度，还能控制用 X 射线观测到的结晶性。

然后，把所得的前体氢氧化物或氧化物与氢氧化锂等锂源混合，通过烧结得到作为目的产物的锂二次电池用正极活性物质  $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 。

此时，也可以用氢氧化锂作为锂源。在探讨碳酸锂时，虽然可以得到所要求的单一相态，但在粒子形状控制和结晶性等方面，还是氢氧化锂更好。

最好能够把锂均匀供给到球状的镍锰氢氧化物(前体)的内部。使用氢氧化锂的情况下，首先要在较低温度下使氢氧化锂熔融，使锂供给到镍锰氢氧化物内部，最后随温度上升，从粒子外侧缓慢地进行氧化反应，所以是很理想的。

另一方面，在使用碳酸锂的情况下，必须进行一次脱二氧化碳反应，而且该反应的温度与氢氧化锂的情况相比，要高得多。因此，一般认为这就是在粒子形状控制和结晶性等方面，氢氧化锂更好的理由。

其次，说明理想的烧结条件。

将作为前体的镍锰复合氢氧化物和氢氧化锂用干法充分混合。此时，氢氧化锂和镍锰氢氧化物能使 Li、Ni 和 Mn 的原子比满足  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=1$  的关系混合是最理想的。但是，为了控制烧结温度和粒子形状，也可以适当增减其中一方的量。例如，在烧结温度高时或想增大烧结后一次粒子大小时，可以多少加大一点锂量。在此情况下，最好增减约 3%。

在此，对理想的前体进行说明。该前体的理想状态可从用 X 射线衍射观测到的低角度峰的半幅宽度以及图谱峰的强度比来进行鉴定。以下详细记载了使用镍、锰和钴作为前述过渡金属元素的情况下的典型例子，但用其他过渡金属元素也同样可得到理想的前体。

图 6 所示是在各种条件下制得的前体的 X 射线衍射图。为了获得这些前体，如上所述在进行共沉淀时，最好采取在水溶液中导入氮和氩等惰性气体鼓泡以除去溶存氧的方法，或者采取在水溶液中预先添加肼等抗氧化剂(还原剂)的方法。在此情况下，进行还原反应，作为前体的氢氧化物有可能带磁性。在此情况下，最好通过磁洗等方法来除去磁性。

关于肼的添加量，随反应槽的大小、温度、pH、搅拌速度、反应物浓度等各种条件的变化而变化，但如果是本领域技术人员，应当能得到前述 X 射线衍射图，进行适当控制。

图 6(a)表示 Ni、Mn 和 Co 元素按 1: 1: 1 的比例形成共晶而得到的材料, (b)~(j)是 Ni 和 Mn 按 1: 1 的比例形成共晶而得到的材料。观察这些图谱的峰可以得知, (a)和(b)与其他各种情况有两点明显不同。

第一点是, (c)~(j)在  $36^\circ$  处有一个非常尖锐的峰。尤其是(e)的峰, 特别尖锐, 很容易辨认。

(c)~(j)从整体上讲, 都具有宽峰, 但也有像(e)所代表的那样, 有一部分存在尖锐峰 X(参照图 6)。这些峰可以认为是归属于  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  的峰, 如 JCPDS 卡的 No.330900 所示。

因此, 在 Ni、Mn 或 Co 共晶的氧化物或氢氧化物中, 最好以原子水平混合元素, 但也有可能在此时已经形成了偏析部分。而且得知, 如果就这样使用观测到  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  峰的氧化物或氢氧化物, 则如以后实施例所述, 会引起电池容量的下降。

第二点是, (a)和(b)中, 与其他情况相比, 在  $15\sim 20^\circ$  处观测到的峰的半幅宽度小。而且, 如果解析以下图 6(a)~(j)则可以得知, 在  $15\sim 20^\circ$  处观测到的峰高  $H_1$ , 比在  $30\sim 40^\circ$  处观测到的峰高宽  $H_2$  高得多, 并能满足以下关系式:  $H_1 \geq 2 \times H_2$ 。

前述不同点在(a)和(b)中意味着, 在前体的时候结晶性已成长到一定程度。这一点通过比较(a)和(b)与(i)和(j)就很容易理解。在(i)和(j)中, 不仅不存在明显的  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  峰, 而且这些峰的强度比和半幅宽度都与(a)和(b)的情况明显不同。

以往实际制得的正极活性物质以及用它做成电池的性能, 即便前述正极活性物质是在相同条件下制作的, 因批次不同也会有微妙差异。与此相反, 如果使用具有如(a)和(b)所示图谱的本发明的前体, 合成由含锂过渡金属氧化物组成的正极活性物质, 则不论任何批次, 所得到的电池的容量偏差很少, 而且可以得到容量劣化率很小的正极活性物质。

其次, 要得到具有特定结构的本发明的正极活性物质, 满足  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=1$  的关系是最理想的, 但为了如后所述的种种目的, 也有可能增加这个比例。也就是说, 可以举出如以下式(2):  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$  (式中,  $0 \leq x \leq 0.3$ ) 表示的含锂氧化物。如果把该含锂氧化物中的锂原子比增加到该值以上, 不仅作为活性物质的电容量下降, 而且无法合成作为目标的层状结构的活性物质。因此, 最好满足  $0 \leq x \leq 0.3$  这一条件。能够满足  $0.03 \leq x \leq 0.25$  则更好。烧结气氛气是氧化气氛气就可以。在此是按一般的大气气氛气来进行讨论的。

在此, 作为一例, 合成了以式(2)表示的 X 分别是 0.1、0.2、0.3 的三种含锂氧化物。合成方法是使用共沉淀法配制的作为前体的镍和锰复合氢氧化物和氢氧化锂, 在将其用干法充分混合之际, 调整氢氧化锂的量, 以得到前述比例。然后, 将所得到的氧化物, 在 500℃ 下一次烧结 8 个小时, 用质量胶体排除装置粉碎, 然后在 950℃ 下二次烧结 10 个小时, 在 700℃ 下三次烧结 5 个小时, 使之具有前述特定的晶体结构。另外, 前述氧化物晶粒的晶体结构是层状结构, 构成前述氧化物的氧原子的排列是立体上最密集的充填, 这一点通过导带法解析粉末 X 射线衍射图谱就可以确认。

所得活性物质的 X 射线衍射图如图 7 所示。从图 7 清楚可见, X 为 0.1、0.2 和 0.3 的任何情况下, 都观察到与前述满足  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=1$  关系情况相同的 X 射线衍射图谱。也就是说, 具有相同晶体结构。但是, 如果(003)峰的强度增加, (003)和(104)的峰强度比就要发生变化。其结果是, 归属于(003)和(104)的 X 射线衍射峰的积分强度比  $I_{003}/I_{104}$  就会出现略微偏离  $I_{003}/I_{104}<1$  的情况。

一般认为, 这种偏离并不是晶体结构变化造成的, 而是由于过渡金属和锂元素的比例发生变化而引起散射强度比微妙变化所致。A 轴长和 b 轴长, 都随锂元素比的增加而减少。

### (3)本发明的正极活性物质的特性

其次通过制作硬币型电池评价所得到的正极活性物质的电化学特性。

硬币型电池按以下顺序制造。把在各烧结温度下得到的正极活性物质、作为导电材料的乙炔黑、作为粘接剂的聚偏二氟乙烯树脂(以下记为“PVDF”)以 80: 10: 10 的重量比混合得到片状成形物。然后将该成形物冲成圆片状, 在真空中, 于 80℃ 的温度下干燥约 15 个小时, 得到正极。另外, 将成形为片状的金属锂冲成圆片状, 作为负极。用聚乙烯的微多孔膜做隔板, 电解液系将 1 摩尔的  $\text{LiPF}_6$  溶于 EC(碳酸亚乙酯)和 EMC(碳酸乙基甲酯)的 1: 3(体积比)的混合溶剂中配制而成。

然后, 把前述部件采用常规方法制成 2016 大小(直径 20 毫米、厚度 1.6 毫米)的硬币型电池。使用制得的硬币型电池, 以相当于 10 小时率的恒定电流值, 在 3.0~4.5V 之间反复充放电。任一情况下都能得到初期 150mAh/g 以上的充放电量, 而且放电电压为 4V 级。

在图 8 中, 重复显示出具有特定结构的本发明的正极活性物质  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$ (式中 X 为 0.1、0.2 或 0.3)的充放电曲线。由此图可知, 这 3 种活性物质的充放电电位都相同。而且只是充放电量与过渡金属总量成正比发生



变化。在图 7 的 X 射线衍射图谱的基础上,从这一点也可以得知,这 3 种物质具有相同的结构。进而利用这一点使充放电电位保持一定,通过将物质中的锂元素数自由控制在此范围内,就可控制充放电容量。本发明把具有这样的充放电行为的物质用电化学方法合成出来,作为新材料设计的目标。

图 9 所示为  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.8}]\text{O}_2$  在 5~2.5V 下的充放电曲线。该物质相对于锂金属电位被控制在 4.3V 以下,适用于电池。常用的  $\text{LiCoO}_2$  也是如此,即,在 5V 附近进行充电。在此过充电状态下, $\text{LiCoO}_2$  的晶体结构非常不稳定。关于  $\text{LiNiO}_2$  在后面的实施例 4 中详述,与  $\text{LiCoO}_2$  的情况一样。但是, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.8}]\text{O}_2$  在第一次充电时,其晶体结构变化很大,变成热稳定性结构。从图 9 所示的充放电曲线也可以知道,第一次充电和其后的充放电行为明显不一样。另外,图 8 所示的 4.3V 之前的充放电曲线也完全不一样。

另外,以  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.9}]\text{O}_2$  表示的活性物质的情况和以  $\text{Li}[\text{Li}_{0.3}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{0.7}]\text{O}_2$  表示的活性物质的情况都得到相同结果。因此,从像这样含有过量锂的  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$  ( $x=0.1\sim0.3$ ) 的结果可知,根据前述机理,过充电的活性物质,其热稳定性可得到改善,具有一定优点。这一点,在以往技术中均未公开也未暗示,也是全新材料设计的目标。

其次以再次实验的结果为基础,说明本发明和现有技术的差别。本发明是提供一种通过以几乎相同的比例混合 2 种过渡金属显现新功能的技术,现有技术是针对  $\text{LiNiO}_2$  等作为基准的物质,籍添加某种微量元素来寻求结构稳定化的技术。

按现有技术,在要调制具有 4V 级层状结构活性物质材料的情况下,通常都是采用组合 Co 和 Ni,保留这些元素的电位特征不变,添加微量第三元素以稳定晶体结构的方法。但是,如上所述,这种现有技术与本发明通过以几乎相同的比例混合 2 种元素来显现新功能的技术相比,明显是不同的。

也就是说,从已有技术和含有单独的过渡金属元素的活性物质的电位预测,应当是按  $\text{Ni-Co} > \text{Ni} > \text{Ni-Mn}$  的顺序,含这些元素的氧化物的电压升高。但是实际上,是按  $\text{Ni-Mn} > \text{Ni} > \text{Ni-Co}$  的顺序电压升高,出现完全相反的现象。该例示于图 10 中。如果把  $\text{LiNiO}_2$  视为标准,在 Co 的情况下电位下降,而预想电位将变低的 Mn 的情况下反而电位上升。由此也可以明白,通过以相同比例混合 2 种元素合成具有层状结构的活性物质,可以显现新功能。

另外,本发明的研究一直是以  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  为中心进行的。而且,在实质上已搞清了通过镍和锰以同比例固溶可显现新功能。对这些材料,进一步通过

添加新的元素还能获得附加价值，这一点是很容易预料的。

以通式  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{A}_2\text{O}_2$  表示的材料为例。例如，在 A 中适量添加铝、镁、钙、锶、钇或镱等，可以预料，所得到的材料的热稳定性能得到改善。另外，在 A 中添加其他元素，可以预料能提高循环寿命、改善极化现象。如果组合这些元素，则可以预料各自的改善效果都能同时取得。

现举一个具体实例。在添加过渡金属钴的情况下，可以改善极化现象。因为镍和锰的比例是 1:1 这点很重要，所以维持该比例不变，添加了与镍和锰的元素数目几乎相同的钴。也就是说，得到以通式： $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  表示的氧化物，其充放电曲线如图 11 所示。由图可知，与  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  相比，放电末期的极化现象减少。添加铁的情况下也观察到同样效果。

另外，添加铝的情况下，热稳定性提高这一效果已为人知，这一点拟在实施例中详述。

这些添加元素的量，相对于添加元素和过渡金属元素总量在 5~35 摩尔% 的范围内。这是因为在 5% 以下，则得不到充分的效果，超过 35% 则会产生容量下降这一不良后果。另外，除钴以外的添加元素，最好仅在构成晶粒的前述含锂氧化物的表面附近添加。

#### (4) 非水电解质二次电池

以下叙述使用本发明的正极制作非水电解质(锂)二次电池时可使用的其他结构材料。

制作本发明的正极所用的正极合剂中的导电剂，只要是在构成的电池中不会引起化学变化的电子导电性材料即可，对其无特别的限定。具体包括天然石墨(鳞片状石墨等)以及人造石墨等石墨类，乙炔黑、炉黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑等炭黑类，碳纤维及金属纤维等导电性纤维类，氟化碳，铜、镍、铝以及银等金属粉末类，氧化锌、钛酸钾等的导电性晶须，氧化钛等金属氧化物以及聚亚苯基衍生物等有机导电性材料等。这些材料可以各自单独使用也可以在不影响到本发明的效果的前提下任意混合使用。

前述材料中，特别好的是人工石墨、乙炔黑和镍粉。对导电剂的添加量没有特别的限定，但以 1~50 重量% 为佳，1~30 重量% 特别好。为碳和石墨时特别好的是 2~15 重量%。

本发明的正极合剂中的粘接剂最好是分解温度在 300℃ 以上的聚合物。例如，聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯-六氟乙烯共聚体、四氟乙烯-六氟丙烯共聚体(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基

醚共聚体(PFA)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚体、偏二氟乙烯-一氯三氟乙烯共聚体、乙烯-四氟乙烯共聚体(ETFE 树脂)、聚一氯三氟乙烯(PCTFE)、偏二氟乙烯-五氟丙烷共聚体、丙烯-四氟乙烯共聚体、乙烯-一氯三氟乙烯共聚体(ECTFE)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚体、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯醚-四氟乙烯共聚体等。前述材料可以各自单独使用也可以在不影响本发明效果的前提下任意混合使用。

其中特别好的是聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)。

作为正极的集电体,只要是在构成的电池中不引起化学变化的电子导体即可,对其无特别的限定。作为构成集电体的材料,除了可以采用不锈钢、镍、铝、钛、各种合金以及碳等之外,还可以采用在铝和不锈钢的表面用碳、镍、钛或者银进行过处理的复合体等。

特别好的是使用铝或铝合金。也可以对这些材料的表面预先进行氧化。另外,通过表面处理在集电体的表面做成凹凸面也可以。其形状可以是电池领域能够采用的各种形状,例如,箔、薄膜、薄板、网、开孔板、板条体、多孔质体、发泡体、纤维群及无纺布等。对厚度虽然没有特别的限定,但最好是1~500  $\mu\text{m}$ 。

作为本发明所用的负极材料,包括锂、锂合金、合金、金属间化合物、碳、有机化合物、无机化合物、金属络合物和有机高分子化合物等可吸藏释放锂的化合物。它们可以分别单独使用,也可以在不影响本发明效果的前提下任意组合使用。

锂合金具体包括 Li-Al 系合金(美国专利 4002492 号等)、Li-Al-Mn 系合金、Li-Al-Mg 系合金、Li-Al-Sn 系合金、Li-Al-In 系合金、Li-Al-Cd 系合金、Li-Al-Te 系合金、Li-Ga 系合金(特开昭 60-257072 号公报)、Li-Cd 系合金、Li-In 系合金、Li-Pb 系合金、Li-Bi 系合金以及 Li-Mg 系合金等。在此情况下,锂的含量最好在 10 重量%以上。

合金、金属间化合物包括过渡金属和硅的化合物以及过渡金属和锡的化合物等,尤以镍或钛和硅的化合物为佳。

碳材料包括焦炭、热分解碳类、天然石墨、人造石墨、内消旋碳小球、石墨化中间相小球体、气相成长碳、玻璃状碳类、碳纤维(聚丙烯腈系、树脂类、纤维素系、气相成长碳)、无定型碳及有机物烧结而得的碳等。它们可以分别单独使用,也可以在不影响本发明效果的前提下任意组合使用。其中,最好使用中间相小球体石墨化后的产物,天然石墨、人造石墨等石墨材料。

另外，碳材料中除碳之外，也可以含 O、B、P、N、S、SiC、B<sub>4</sub>C 等异种化合物。含量以 0~10 重量%为佳。

无机化合物包括锡化合物和硅化合物。无机氧化物包括钛氧化物、钨氧化物、钼氧化物、铌氧化物、钒氧化物和铁氧化物。

无机硫化物包括硫化铁、硫化钼、硫化钛等。

有机高分子化合物包括聚噻吩、聚乙炔等高分子化合物。氮化物包括钴氮化物、铜氮化物、镍氮化物、铁氮化物、锰氮化物等。

这些负极材料，可以考虑组合使用，例如组合使用碳和合金，或者组合使用碳和无机化合物等。

本发明所用的碳材料的平均粒径以 0.1~60  $\mu\text{m}$  为佳，0.5~30  $\mu\text{m}$  更好。前述碳材料的比表面积以 1~10  $\text{m}^2/\text{g}$  为佳。最好是晶体结构上碳六角平面的间隔(d 002)为 3.35~3.40(埃)、c 轴方向的晶粒大小(LC)在 100(埃)以上的石墨。

因为本发明的正极活性物质中含锂，所以可以使用不含锂的负极材料(碳等)。因为在这种不含锂的负极材料中如果预先含有少量(相对于负极材料 100 重量份的 0.01~10 重量份)的锂，即使有部分锂与电解质等起反应而失去活性，前述负极材料中所含的锂也可以补充上，所以是最理想的。

如上所述，为了在负极材料中含有锂，可以在压接负极材料的集电体上涂敷加热熔融的金属锂，让锂浸透在负极材料上，也可以预先在电极群中，通过压接等方法粘贴金属锂，放于电解液中，用电化学方法让金属锂掺杂到负极材料中。

对于负极合剂中的导电剂，与正极合剂中的导电剂同样，只要是在构成的电池中不引起化学变化的电子导电性材料即可，对其无特别的限定。负极材料中使用碳材料的情况下，因为碳材料自身具有电子导电性，所以不含有导电剂也可以。

作为负极合剂的粘接剂，使用热塑性树脂和热固性树脂中的任一种都可以，不过合适的粘接剂是分解温度在 300℃ 以上的聚合体。

例如：聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、苯乙烯-丁二烯橡胶、四氟乙烯-六氟丙烯共聚体(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚体(PFA)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚体、偏二氟乙烯-一氯三氟乙烯共聚体、乙烯-四氟乙烯共聚体(ETFE 树脂)、聚一氯三氟乙烯(PCTFE)、偏二氟乙烯-五氟丙烯共聚体、丙烯-四氟乙烯共聚体、乙烯-一氯三氟乙烯共聚体(ECTFE)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚体、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯

醚-四氟乙烯共聚体等。其中比较好的是苯乙烯-丁二烯橡胶和聚偏二氟乙烯。最好的是苯乙烯-丁二烯橡胶。

作为负极的集电体,只要是在构成的电池中不引起化学变化的电子导电性材料即可,对其无特别的限定。除了不锈钢、镍、铜、钛和碳等之外,还可以采用在铜和不锈钢的表面上用碳、镍、钛或银进行过处理的材料以及 Al-Cd 合金等。尤以铜或铜合金为佳。也可以对这些材料的表面进行氧化。还可以通过表面处理将集电体表面做成凹凸面。

形状与前述正极的情况同样,可采用箔、薄膜、薄板、网、开孔板、板条体、多孔质体、发泡体、纤维成形体等。对厚度虽然没有特别的限定,但最好为  $1\sim 500\mu\text{m}$ 。

电极合剂中除了导电剂和粘接剂之外,还可以采用填料、分散剂、离子导电剂、压力增强剂以及其他各种添加剂。填料只要是在构成的电池中不引起化学变化的纤维材料即可。通常用聚丙烯、聚乙烯等烯烃系聚合体,玻璃、碳纤维。对填料的添加量虽然没有特别的限定,但以  $0\sim 30$  重量%为佳。

本发明中的正极和负极,除了含有正极活性物质或负极材料的合剂层之外,还可以有基底涂层和保护层。基底涂层是为了改善集电体和合剂层的密封性、导电性、循环特性和充放电效率等目的而导入的,保护层是为了对合剂层进行机械性保护和化学性保护而导入的。这种基底涂层和保护层都可以含有粘接剂和导电剂粒子、不具有导电性的粒子等。

作为隔板一般使用具有较大的离子透过度、具有指定机械强度和绝缘性的微多孔性薄膜。另外,最好具有在  $80^{\circ}\text{C}$  以上使孔闭塞、提高电阻的功能。一般使用具有耐有机溶剂性和疏水性的聚丙烯、聚乙烯等单独或组合的烯烃系聚合体或者玻璃纤维等做成的薄板和无纺布。

隔板的孔径只要不让脱离了电极板的活性物质、粘接剂和导电剂等透过即可。例如,较好为  $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 。隔板的厚度为  $10\sim 300\mu\text{m}$ 。另外,孔隙率根据电子和离子的透过性、原材料和膜压决定,一般在  $30\sim 80\%$  之间。如果使用玻璃、金属氧化物薄膜等阻燃材料、不燃材料,则能更加提高电池的安全性。

本发明中的非电解液由溶剂和溶解于该溶剂的锂盐构成。理想的溶剂是单纯的酯或混合酯。其中以环状碳酸酯、环状羧酸酯、非环状碳酸酯、脂肪族羧酸酯为佳。另外,含有环状碳酸酯和非环状碳酸酯的混合溶剂、含有环状羧酸酯和环状碳酸酯的混合溶剂也很理想。

前述溶剂的具体例以及本发明所用的其他溶剂例示如下。

用于非水溶剂的酯包括碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等环状碳酸酯, 碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙基甲酯(EMC)以及碳酸二丙酯(DPC)等非环状碳酸酯, 甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(MA)等脂肪族羧酸酯,  $\gamma$ -丁内酯(GBL)等环状羧酸酯等。

作为环状碳酸酯, 特别好的是 EC、PC、VC 等。作为环状羧酸酯, 特别好的是 GBL 等。作为非环状碳酸酯, 以 DMC、DEC、EMC 等为佳。另外, 根据需要, 还可以是含有脂肪族羧酸酯的溶剂。脂肪族羧酸酯的含量最好占全部溶剂重量的 30% 以下, 更好的是在 20% 以下。

另外, 本发明的电解液的溶剂除了含有 80% 以上的前述酯, 也可以含有非质子性有机溶剂。

作为溶于前述溶剂的锂盐, 包括  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LLiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、氯硼化锂、四苯基硼酸锂、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$  等酰亚胺类化合物。它们可以分别单独用于电解液等中, 也可以在不影响本发明效果的前提下任意组合使用。其中尤其是含  $\text{LiPF}_6$  为好。

在本发明中, 特别理想的非水电解液是作为溶剂至少含有碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲酯、作为锂盐含有  $\text{LiPF}_6$  的电解液。以 GBL 为主溶剂的电解液也很好。在此情况下, 添加百分之几的 VC 等添加剂、作为锂盐除了  $\text{LiPF}_6$  之外, 使用  $\text{LiBF}_4$  和  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  的混合盐也很合适。

对这些电解液添加到电池内的量没有特别的限定, 根据正极活性物质和负极材料的量和电池的大小使用必要的量就可以。对于锂盐在非水溶剂的溶解量没有特别的限定, 但以 0.2~2 摩尔/升为佳, 0.5~1.5 摩尔/升更好。

该电解液通常浸泡或充填多孔性聚合体、玻璃过滤器、无纺布等隔板中。

此外, 为使电解液不燃烧, 可使电解液中含有含卤素的溶剂, 例如, 四氯化碳、三氟化氯乙烯。为使其适合于高温保存, 可以使电解液中含有二氧化碳。

另外, 除电解液之外还可以使用下述固体电解质。作为固体电解质, 分为无机固体电解质和有机固体电解质。

作为一般的无机固体电解质, 包括锂的氮化物、卤化物、含氧酸盐等。其中较好的是  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x) Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫磷化合物等。

有机固体电解质包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚氮丙啶、聚硫化乙烯、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯等和它们的衍生物、混合物、复合体等聚合体材料。

有机固体电解质还可以使用含有前述非水电解液的凝胶电解质。作为前述有机固体电解质，包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚氮丙啶、聚硫化乙烯、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯等和它们的衍生物、混合物、复合体等高分子基体材料。其中最好的是聚偏二氟乙烯和六氟丙烯的共聚体以及聚偏二氟乙烯和聚环氧乙烷的混合物。

电池形状包括硬币型、钮扣型、薄板型、圆筒型、扁平型、方型等任一种。电池形状为硬币型和钮扣型时，正极活性物质和负极材料的合剂主要被压成小球状使用。这种小球的厚度和直径由电池的大小决定。

另外，电池形状是薄板型、圆筒型、方型的时候，含有正极活性物质或负极材料的合剂主要是涂敷(喷镀)在集电体的上面，经干燥、压缩而使用的。涂敷方法可以使用常规方法。例如，逆转辊涂布法、直接辊涂布法、流延法、小刀法、挤出法、帘法、凹版印刷法、棒法、浇注法、浸涂法以及挤压法等。其中较好的是流延法、小刀法、挤出法。

涂敷以 0.1~100m/分的速度进行为佳。此时，根据合剂的溶液特性和干燥性，通过选择前述涂敷方法，可以得到良好的涂敷层表面状态。往集电体上涂布合剂，可以在集电体的每个单面分别进行，但也可以在两面同时进行。涂布层以设在集电体的两面为佳，但也可以由单面涂布层含有合剂层的许多层来构成。合剂层除了像正极活性物质或负极材料那样，含有可使锂离子掺入和释放的物质之外，还含有粘接剂和导电材料。除了合剂层之外，还可以设不含活性物质的保护层、设在集电体上的基底涂层、设在合剂层之间的中间层等。不含活性物质的层中最好含有导电性粒子、绝缘性粒子和粘接剂等。

涂布时可以连续进行，也可以间断进行，还可以依条涂布也行。涂布层的厚度、长度和宽度由电池的大小决定，在干燥后被压缩的状态下，单面涂布层的厚度以 1~2000  $\mu\text{m}$  为最好。

作为合剂小球或薄板的干燥或脱水方法，可以采用常规方法。最好单独或组合使用热风、真空、红外线、远红外线、电子线和低湿风。

温度以 80~350℃ 为佳，100~250℃ 更好。整个电池的含水量以 2000ppm 为佳。从循环性考虑，正极合剂、负极合剂和电解质中各自的含水量控制在 500ppm 以下为佳。

薄板的压法，可以使用一般采用的方法，但金属模压法或压延法特别好。对压制压力没有特别的限定，但以  $0.2 \sim 3 \text{t/cm}^2$  为佳。压延法的压制速度以  $0.1 \sim 50 \text{m/分}$  为佳。

片状挤压法可采用常规方法进行，特别好的是模具挤压法和压制挤压法。对所用挤压力无特别限定，较好为  $0.2 \sim 3 \text{t/cm}^2$ 。压制挤压法的挤压速度以  $0.1 \sim 50 \text{m/分钟}$  为佳。

压制温度以室温  $\sim 200^\circ\text{C}$  为佳。正极薄板对负极薄板的宽度比以  $0.9 \sim 1.1$  为佳，特别好的是  $0.95 \sim 1.0$ 。正极活性物质和负极材料的含量比，因化合物种类和合剂配方的不同而异，所以不能限定，但是从容量、循环性和安全性的观点看，本领域普通技术人员可以设定最合适的值。

另外，本发明中的电极的缠绕体未必是圆筒型，也可以是截面为椭圆的长圆筒型或长方形等方柱形。

以下以实施例为代表对本发明进行说明，但本发明并不仅限于此。

#### 实施例 1 和比较例 1

图 12 为本实施例制作的圆筒型电池的简单纵截面图。

正极板和负极板隔着隔板缠绕成多个旋涡状极板群 14，装入电池壳体 11 内。然后，从正极板引出正极导线 15，接于封口板 12，从负极板引出负极导线 16，接于电池壳体 11 的底部。电池壳体和导线板使用耐有机电解液性的具有电子导电性的金属和合金。例如，铁、镍、钛、铬、钼、铜、铝等金属及其合金。电池壳体最好用不锈钢板、Al-Mn 合金板加工而成，正极导线用铝、负极导线用镍做成。另外，为了实现轻量化，电池壳体也可以使用各种工程塑料及其与金属并用而形成的材料。

在极板群 14 的上下部分别设有绝缘环 17。注入电解液后用封口板密封电池壳体。这时，可以在封口板设置安全阀。除安全阀之外，也可以装备各种以往常用的元件。例如，作为防过流元件可采用保险丝、双金属、PTC 元件等。除安全阀之外，作为防止电池壳体内压上升的对策，可以利用在电池壳体开切口的方法、垫片龟裂方法、封口板龟裂方法或者与导线板切断的方法。还可以在充电器上连接组装了过充电和过放电保护的电路。

另外，作为过充电对策，可以采用根据电池内压上升而切断电流的方式。此时，可以把能提高内压的化合物包含在合剂中或者电解质中。能提高内压的化合物有  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MgCO}_3$  等碳酸盐。



盖、电池壳体、片、导线板的焊接方法可以采用公知的方法(直流或交流电焊、激光焊接和超声波焊接等)。封口板的密封剂可以采用沥青等以往公知的化合物或混合物。

正极板按以下方法制作。在本发明正极活性物质粉末 85 重量份中混入作为导电剂的碳粉末 10 重量份和作为粘接剂的聚偏二氟乙烯树脂 5 重量份。将所得到的混合物分散到脱水 N-甲基吡咯烷酮中,得到料浆,把此料浆涂布到用铝箔做成的正极集电体上,经干燥压延后切成规定大小。按重量比 100:5 混合作为主材料的碳材料和苯乙烯-丁二烯橡胶系粘接剂后得到混合物,将该混合物涂在铜箔的两面,经干燥压延后,切断得到规定大小,得到负极板。另外,作为隔板,使用聚乙烯制微多孔薄膜。有机电解液则使用在碳酸亚乙酯、碳酸乙基甲酯的体积比为 1:1 的混合溶剂中溶有 1.5 摩尔/升  $\text{LiPF}_6$  的溶液。制得的圆筒型电池直径 18mm、高度 650mm。

作为正极活性物质,使用了式(2):  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$  中的 x 分别为 0、0.1、0.2 或 0.3 的四种正极活性物质。

为了比较起见,使用  $\text{LiCO}_2$  作为正极活性物质,用同样的方法,制得圆筒型电池。表 2 列举了这些电池的电特性的比较结果。

将这些电池以 100mA 的恒定电流先充电到 4.2V,然后以 100mA 的恒定电流充电到 2.0V 再放电,如此进行充放电循环,在电池容量几乎达到恒定之时确认容量。

容量的确认条件如下所示。首先以 4.2V 的恒定电压充电,设定最大电流为 1A。充电至电流值为 50mA 时结束。放电则以 300mA 的恒定电流放电到 2.5V。将此时得到的放电容量定为电池的放电容量。充放电时的氛围气温度为 25℃。另外,高速放电比例是将电池容量定为 1C 时,以 5 小时率放电的电流值(0.2C)和 0.5 小时率放电的电流值(2C)分别测定放电容量,以 0.2C/2C 的容量比例表示的。低温放电比例以 1C 电流在 20℃放电和在 -10℃放电的放电容量比例(-10℃/20℃)表示。另外,循环寿命以循环 100 次时的容量与初期容量之比表示。

表 2

|           | $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$<br>中的 x 值 | 容量<br>(mAh) | 高速放<br>电比例<br>(%) | 低温放<br>电比例<br>(%) | 循环<br>寿命 |
|-----------|--|-------------|-------------------|-------------------|----------|
| 实施<br>例 1 | 0  | 1588        | 95                | 70                | 90       |
|           | 0.1  | 1576        | 95                | 70                | 91       |
|           | 0.2  | 1545        | 96                | 72                | 92       |
|           | 0.3  | 1490        | 96                | 71                | 92       |
| 比较<br>例 1 | $\text{LiCoO}_2$   | 1500        | 92                | 50                | 85       |

在使用以通式  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$  表示的氧化物作为正极活性物质的情况下，如前所述，以几乎相同的放电电压重复充放电。从表 2 也可以知道，随着 x 值的增加，电池容量减小，通过把锂元素数自由控制在前述范围内，可以控制充放电容量。用非电化学方法合成具有这种充放电行为的正极活性物质的本发明已成为设计新材料的目标。

另外，从表 2 的结果可知，在经过试验的所有项目中，本发明的电池都很优秀。因此，用本发明的材料作为正极活性物质应用于锂二次电池，可以提供比以往作为主流的  $\text{LiCoO}_2$  更优秀的电池。

#### 实施例 2：极化的降低

$\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMnO}_2$  的电子导电性并不是很好，在放电末期会出现很大的极化，在高速放电时，容量特别容易减少。镍元素和锰元素具有各不相同的电子结构，但是如果将它们以原子水平固溶，则相邻的异种元素的电子结构会相互作用。

在镍和锰组合的情况下，该现象特别有用，以至可以提高材料的电子传导性，赋予电导性。这一点可以通过 DV-x $\alpha$  法等的计算化学来搞清楚。

前述氧化物的组成为  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  的情况下，与  $\text{LiNiO}_2$  的情况和  $\text{LiMnO}_2$  的情况相比，明显地可以缓解极化现象。使镍和锰保持 1:1 的比例并添加其他过渡金属元素可缓解极化现象。在此，合成了以通式  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  表示

的氧化物。对图 12 所示电池进行与表 3 所示高速放电率测定同样的试验。

表 3

|       |   | 高速放电比例(%)<br>(2C/0.2C、20℃) |
|-------|---|----------------------------|
| 实施例 2 | $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$                | 95                         |
|       | $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ | 97                         |
| 比较例 1 | $\text{LiCoO}_2$  | 92                         |

由表 3 可知, 高速放电率随钴元素的添加而提高。这可以认为是在放电末期引起极化, 放电电压急剧下降, 但这部分的电压下降得到了改善。另外, 添加同元素的情况下也观察到了同样的效果。

#### 实施例 3: 材料的稳定性

$\text{LiNiO}_2$  充电后, 锂脱离, 会变得非常不稳定, 在比较低的温度下, 脱氧而被还原成  $\text{NiO}$ 。可以预料, 这对用作电池的正极活性物质是致命的缺点, 产生的氧会导致热失控, 也就是导致发火和破裂。

这种不良情况, 也可通过以 1:1 的比例使锰固溶的方法得到改善。在实施例 1 中使用的电池过充电到 4.8V。然后, 分解电池取出正极合剂。对该正极合剂原封不动地进行 DSC(示差扫描热量计)测定。此时所得到的在最低温度下观测的放热峰示于表 4。

众所周知, 如果添加铝, 可以提高热稳定性。使用在  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  中添加铝的正极活性物质, 进行与前述同样的试验。铝添加量为镍锰总量的 10 原子%。与实施例 1 同样, 制作如图 12 所示的电池, 过充电到 4.8V, 同样进行 DSC 测定, 其结果如表 4 所示。

表 4

|                  | $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$<br>中的 x 值 | DSC 测定的首峰温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|------------------|--|---------------------------------------|
| 实<br>施<br>例<br>3 | 0  | 168                                   |
|                  | 0.1  | 173                                   |
|                  | 0.2  | 181                                   |
|                  | 0.3  | 190                                   |
|                  | 0<br>添加 10 原子%的 Al   | 195                                   |
| 比较例 1            | $\text{LiCoO}_2$   | 118                                   |

由表 4 可知, 实施例 3 与比较例比较, 放热温度上升。另外, 随着式  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$  中的 x 值增大, 放热温度上升。其理由如下所述。

也就是说, 如图 9 所示,  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$  的晶体结构由于过充电而发生很大变化, 热稳定性变好。由此可以认为, 在添加了过剩的锂的  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}]\text{O}_2$  ( $x=0.1\sim 0.3$ ) 中, 利用这样的机理, 可以用过充电的方法提高热稳定性。另外还可知, 添加铝的情况下, 放热温度上升更大, 热稳定性极大提高。在探讨铝添加量的时候, 得到以下结果, 即铝和过渡金属的总量在 5~35 摩尔%这一范围为佳。小于 5%得不到充分的效果, 超过 35%则容量下降。

另外, 在实施例中, 为了评价正极的性能, 使用碳作为负极活性物质, 但并不限于此, 合金和锂金属、其他电位比较低的氧化物、氮化物等也能用。另外, 关于电解液, 在实施例中, 也使用了将  $\text{LiPF}_6$  溶解于碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲酯的体积比 1:1 的混合溶剂中得到的 1.5 摩尔/升的溶液, 但并不限于此, 也可以采用有机或无机固体电解质等。

#### 实施例 4~5 和比较例 2~9: 前体的峰

将 1.2 摩尔/升的硫酸镍水溶液、1.2 摩尔/升的硫酸锰水溶液、1.2 摩尔/升的硫酸钴水溶液的混合溶液以及 4.8 摩尔/升的  $\text{NaOH}$  水溶液和 4.8 摩尔/升的  $\text{NH}_3$  溶液, 以 0.5 毫升/分的速度导入图 4 所示装置的反应槽 6 中, 得到作为本发明的前体 a 的镍锰钴复合氢氧化物。另外, 在反应槽中通入氩气除去其中的溶存氧。在作为反应物的前体中添加胂, 使过度还原的  $\text{CoO}$  等磁性体不能混入。该前体 a 的 X 射线衍射图谱示于图 6 的(a)。

将前述前体 a 和氢氧化锂混合, 使 Li、Ni、Mn 和 Co 的原子比满足  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1$  的条件, 一下子升温到  $1000^{\circ}\text{C}$ , 在此温度下烧结 10 小时。当烧结结束后降温时, 在  $700^{\circ}\text{C}$  时退火 5 个小时后缓冷, 得到由含锂氧化物构成的本发明的正极活性物质  $\text{a}(\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2)$ (实施例 4)。

然后, 除了不使用硫酸钴之外其他与前述同样, 得到本发明的前体 b 镍锰氧化物(镍: 锰=1: 1)。该前体 b 的 X 射线衍射图谱示于图 6 的(b)。

将前述前体 b 和氢氧化锂混合, 使 Li、Ni 和 Mn 的原子比满足  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})=1$  的条件, 把所得到的混合物一下子升温到  $1000^{\circ}\text{C}$ , 在此温度下烧结 10 小时。当烧结结束降温时, 在  $700^{\circ}\text{C}$  时退火 5 个小时后缓冷, 得到由含锂氧化物构成的本发明的正极活性物质  $\text{b}(\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2)$ (实施例 5)。

此外, 除了不通入氩气和添加胂之外, 与前述同样, 得到镍: 锰=1: 1 的镍锰氢氧化物 c~j(比较例 2~9)。它们的 X 射线衍射图谱示于图 6 的(c)~(j)。另外, 用这些氢氧化物 c~j 和氢氧化锂得到与前述同样的正极活性物质 c~j(比较例 2~9)。

其次, 通过制作硬币型电池评价所得正极活性物质的电化学特性。

硬币型电池按以下的方法制作。将各烧结温度下得到的正极活性物质 a~j、作为导电材料的乙炔黑、作为粘接剂的聚偏二氟乙烯树脂(以下称为 PVDF)以 80: 10: 10 的重量比混合, 得到片状的成形物。将这种成形物冲成圆片状, 在真空中及  $80^{\circ}\text{C}$  的温度下, 干燥约 15 个小时, 得到正极。另外, 将成形为片状的金属锂冲成圆片状, 作为负极。作为隔板使用聚乙烯微多孔膜, 电解液使用将 1 摩尔的  $\text{LiPF}_6$  溶于 EC(碳酸亚乙酯)和 EMC(碳酸乙基甲酯)的 1: 3(体积比)的混合溶液中调制而成。

然后, 采用常规方法把它们制作成 2016 大小(直径 20 毫米、厚度 1.6 毫米)的硬币型电池, 相当于 10 小时率的恒定电流值在  $4.3\text{V}$  下放电。求得的每克正极活性物质的放电容量示于表 5 之中。

另外, 与实施例 1 同样, 制作圆筒型电池, 同样求得循环寿命。其结果示于表 5。

表 5

| 前体 | 组 成   | 放电容量<br>(mAh/g) | 循环寿命 |
|----|---|-----------------|------|
| a  | $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ | 165             | 100  |
| b  | $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$                | 155             | 102  |
| c  | $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$                | 142             | 69   |
| d  | $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$                | 139             | 68   |
| e  | $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$                | 138             | 65   |
| f  | $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$                | 140             | 68   |
| g  | $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$                | 136             | 65   |
| h  | $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$                | 145             | 72   |
| i  | $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$                | 146             | 75   |
| j  | $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$                | 144             | 73   |

#### 产业上利用的可能性

本发明有效地利用廉价的镍锰复合氧化物作为正极活性物质,提供了容量高、充放电效率良好的非水电解质电池。

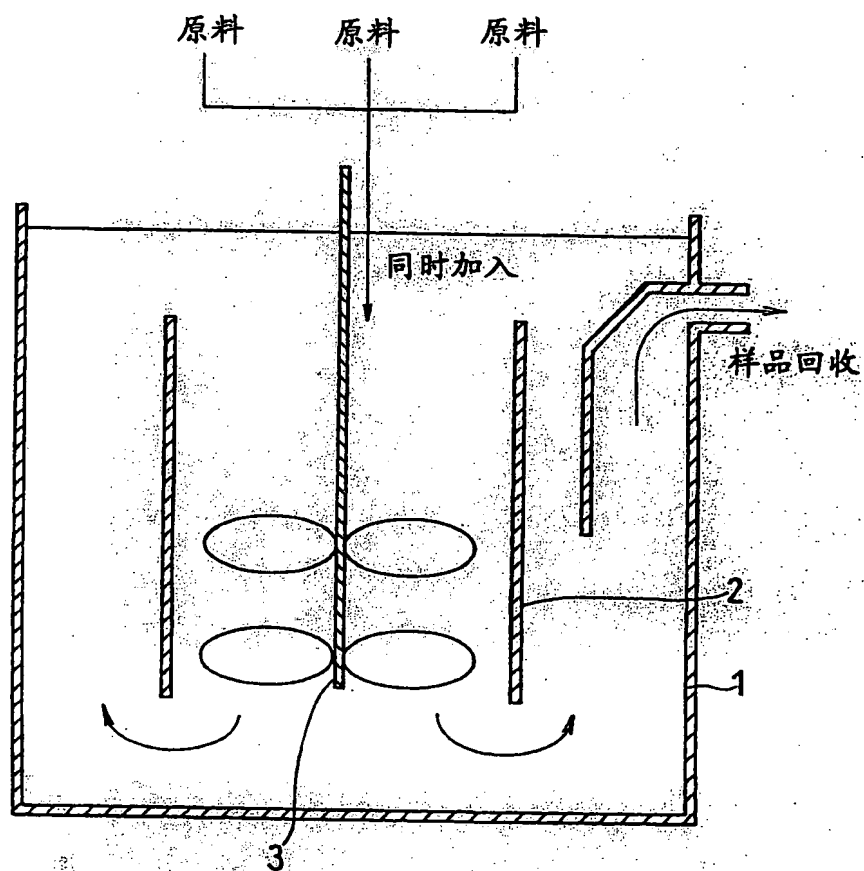
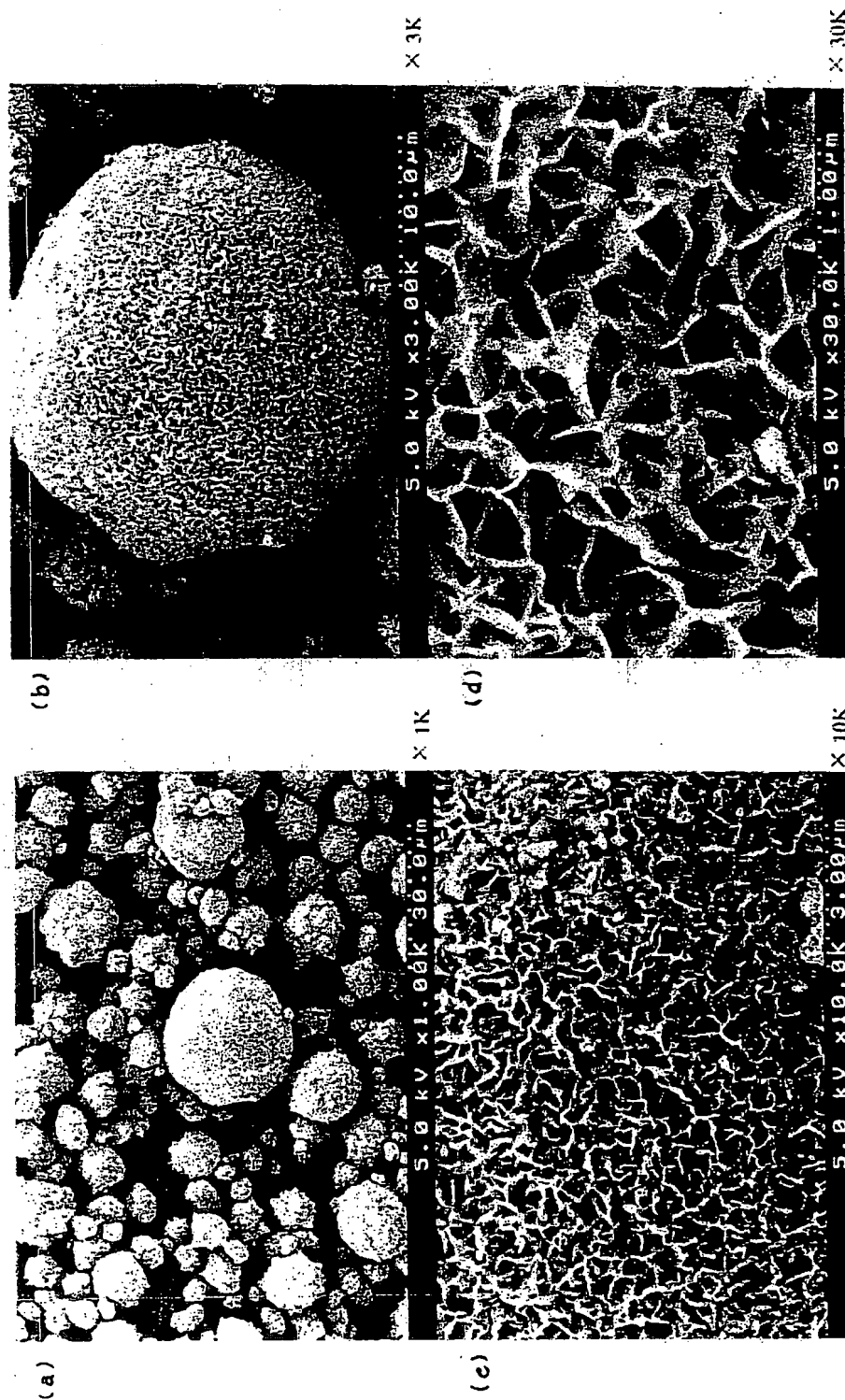


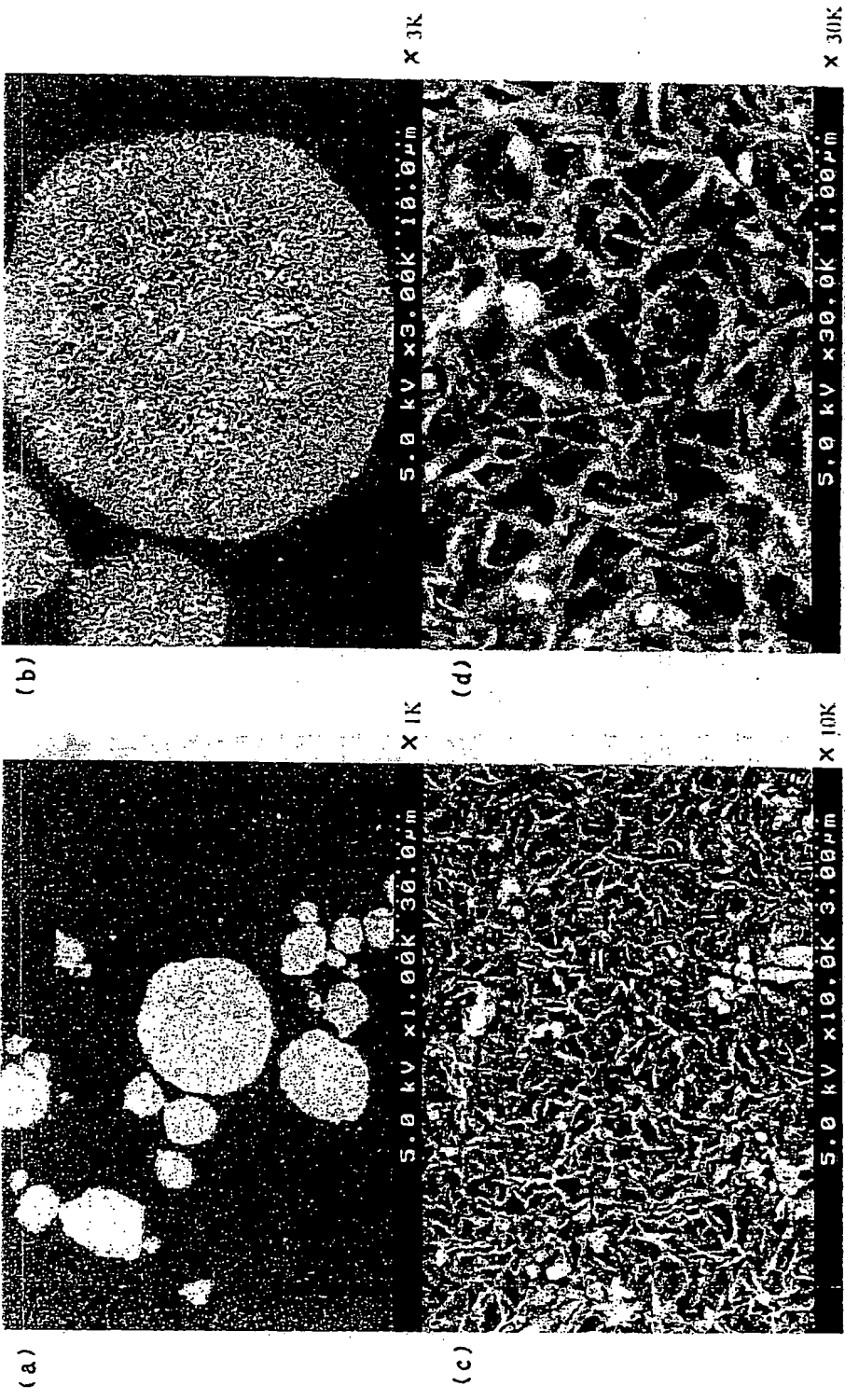
图 1



2

图





3

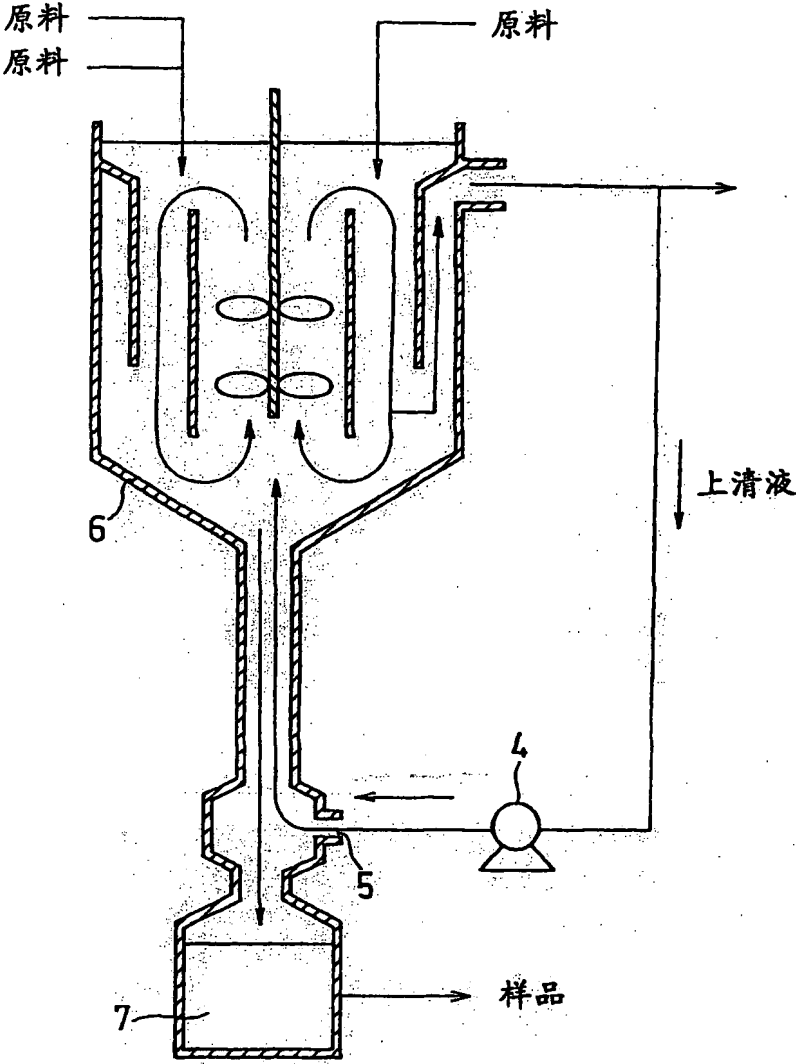


图 4

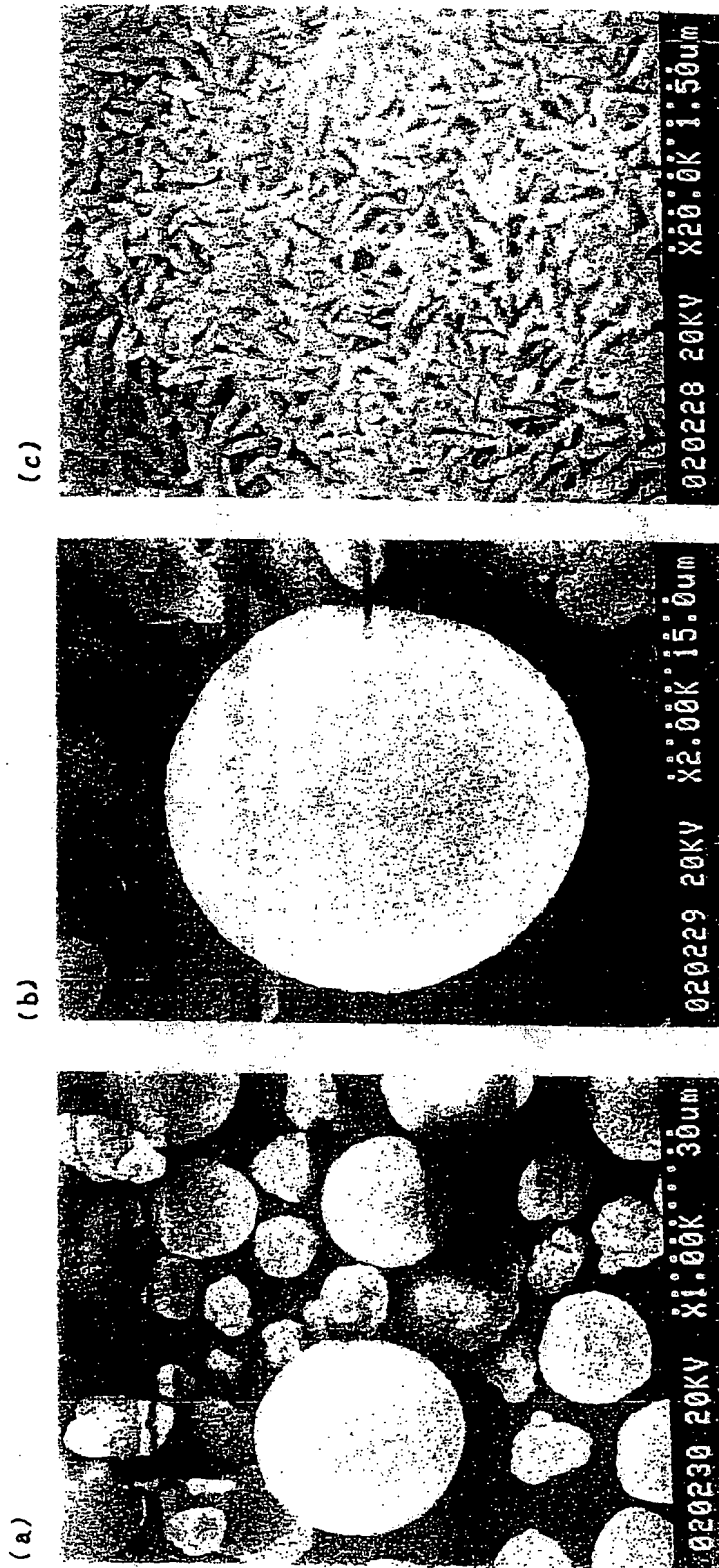
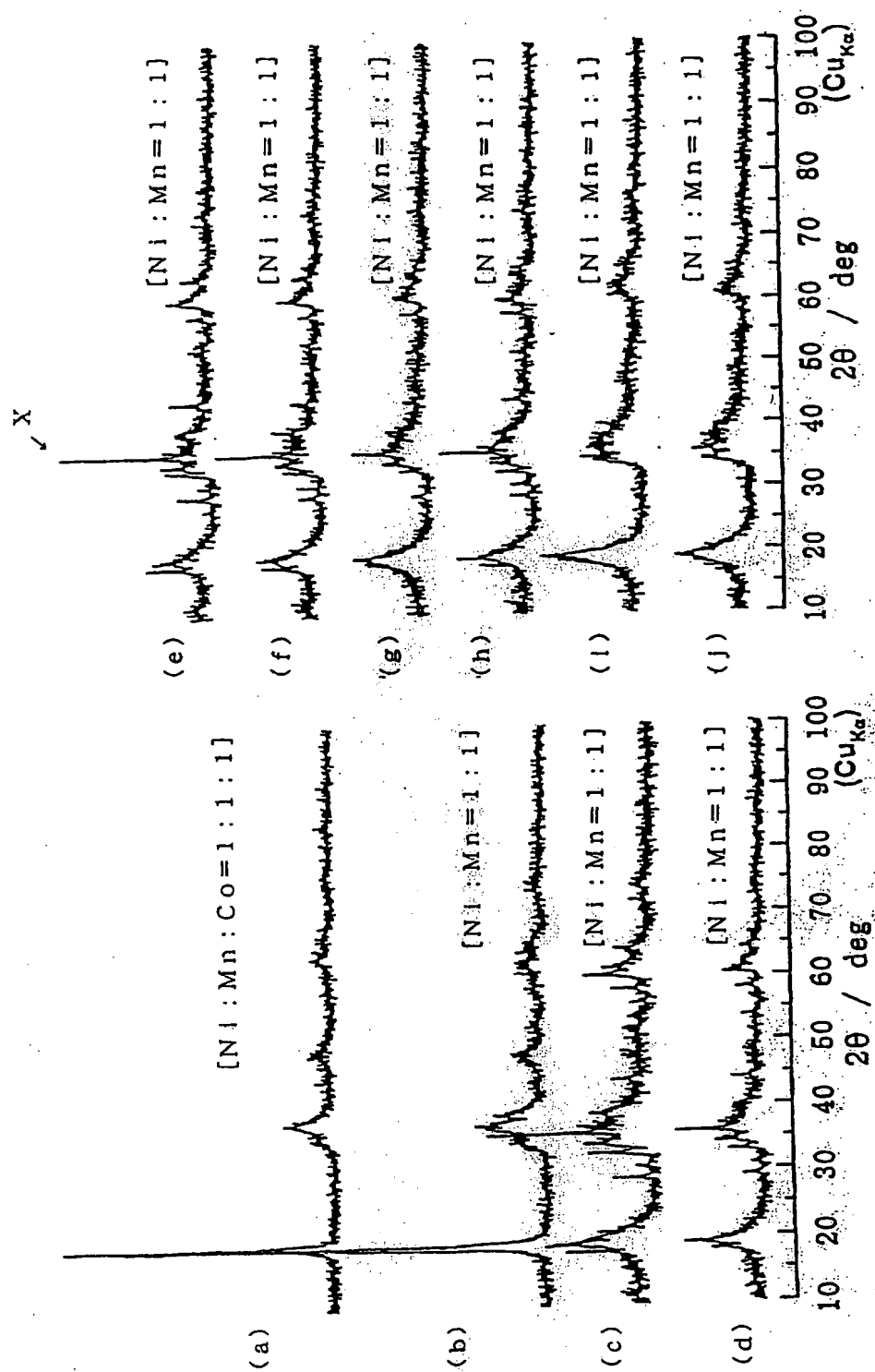


图 5



6

图

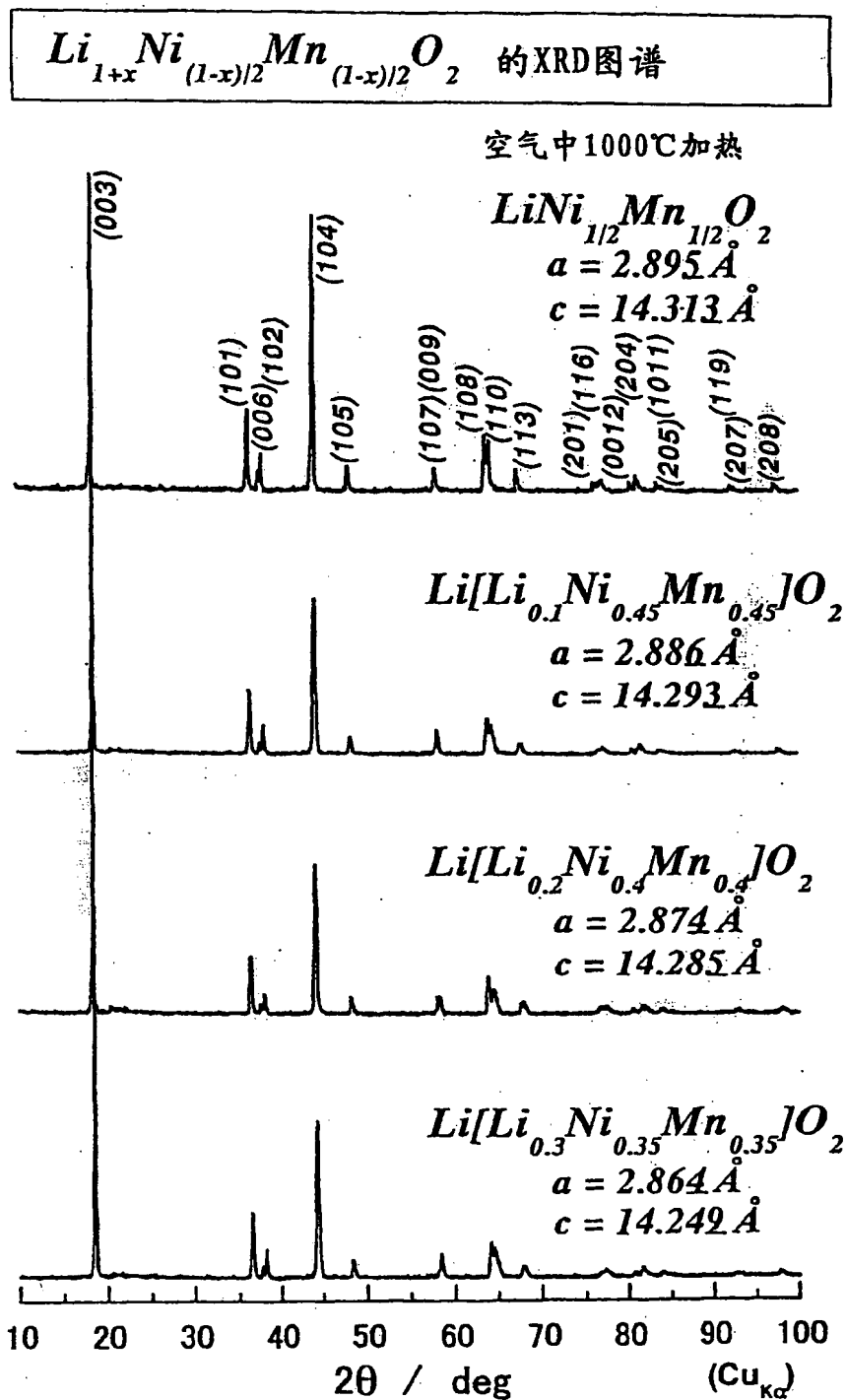
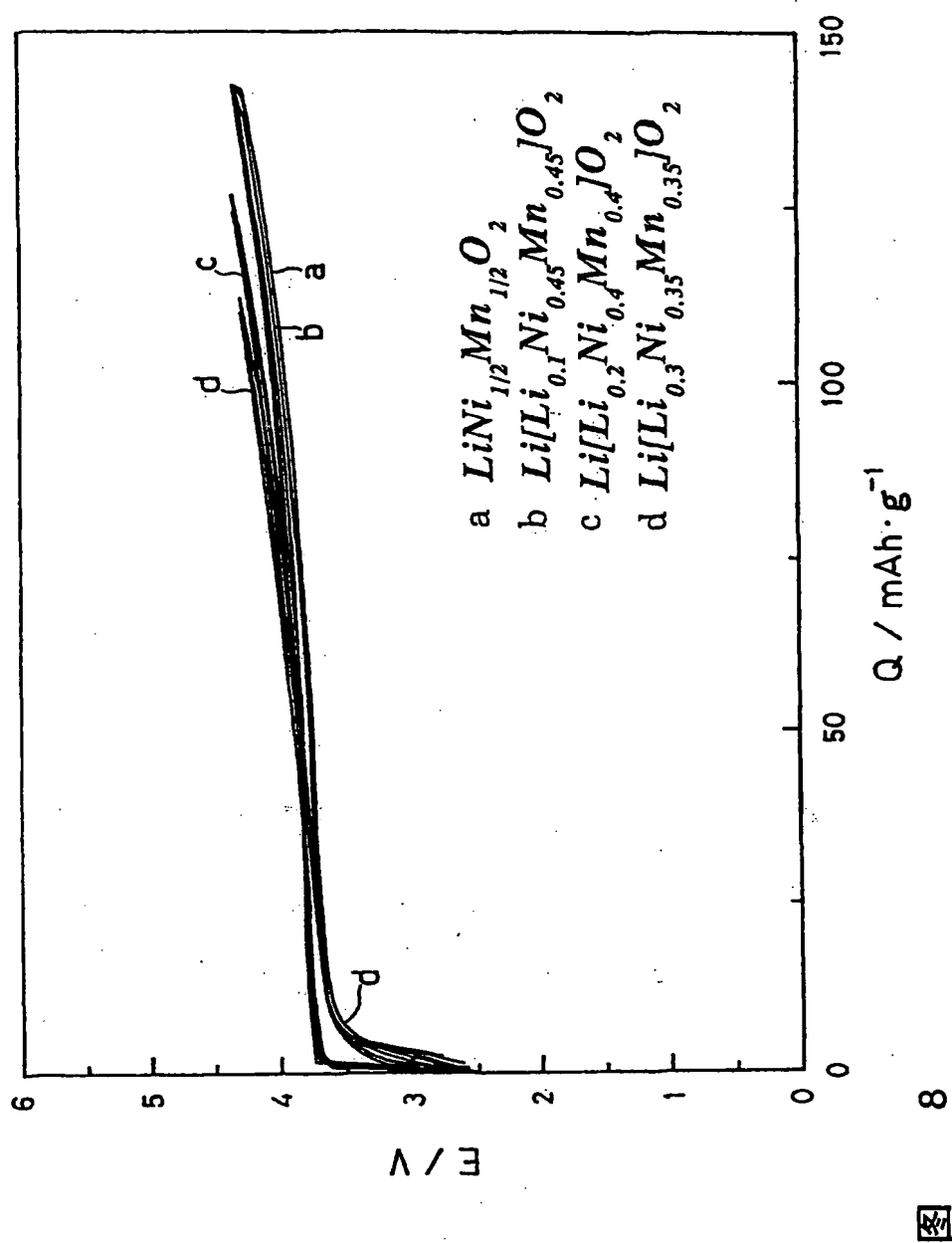
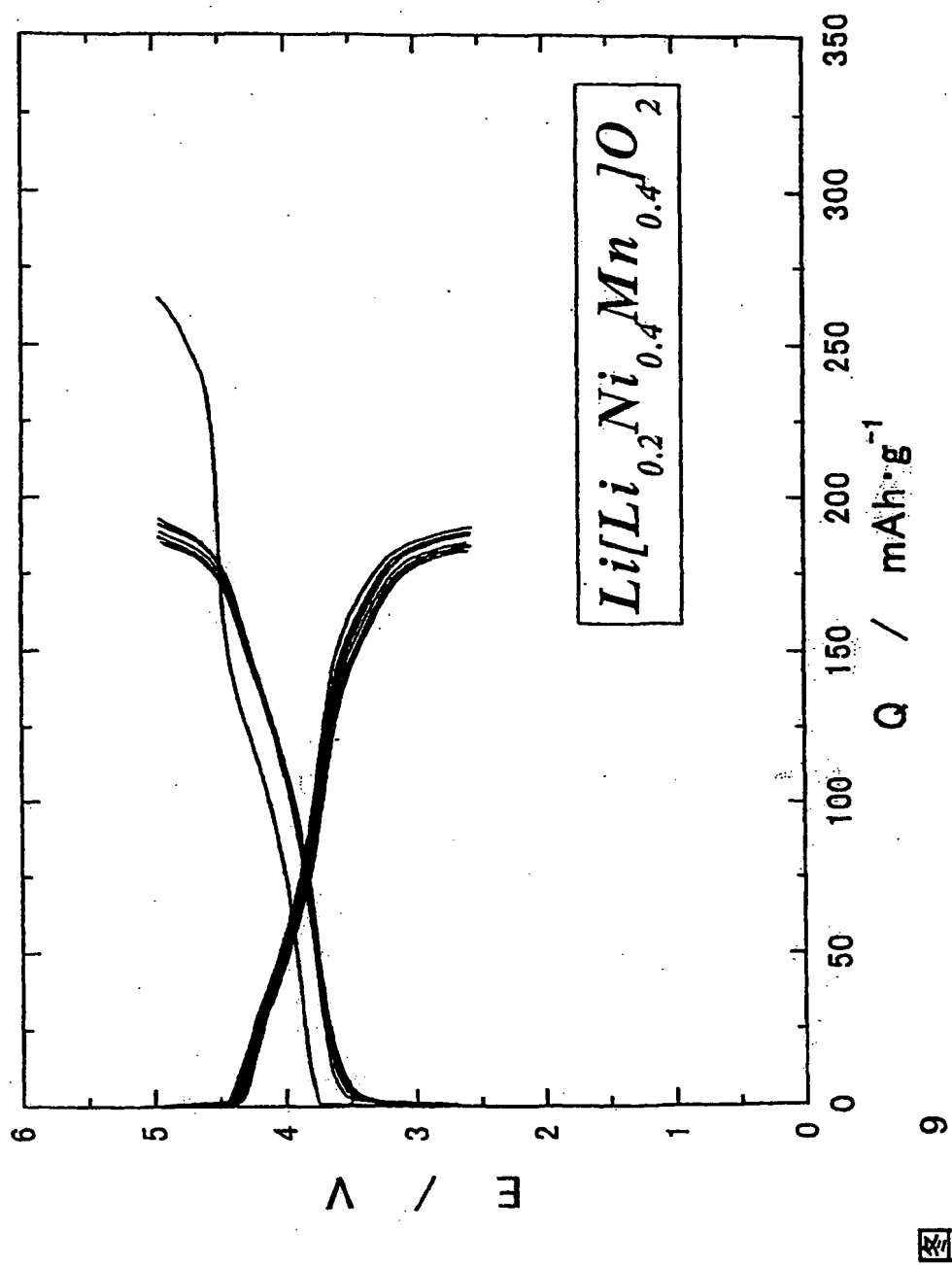
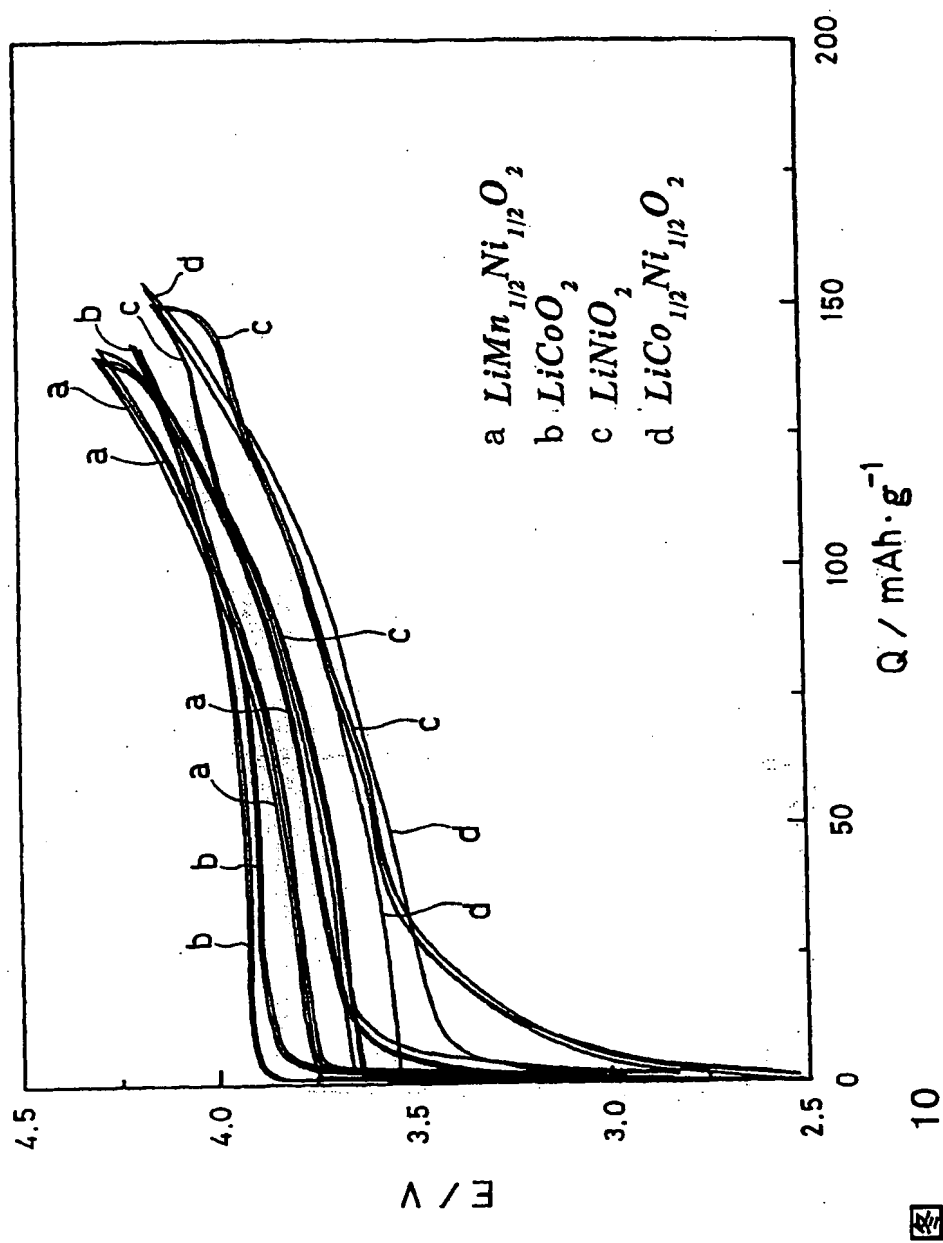


图 7









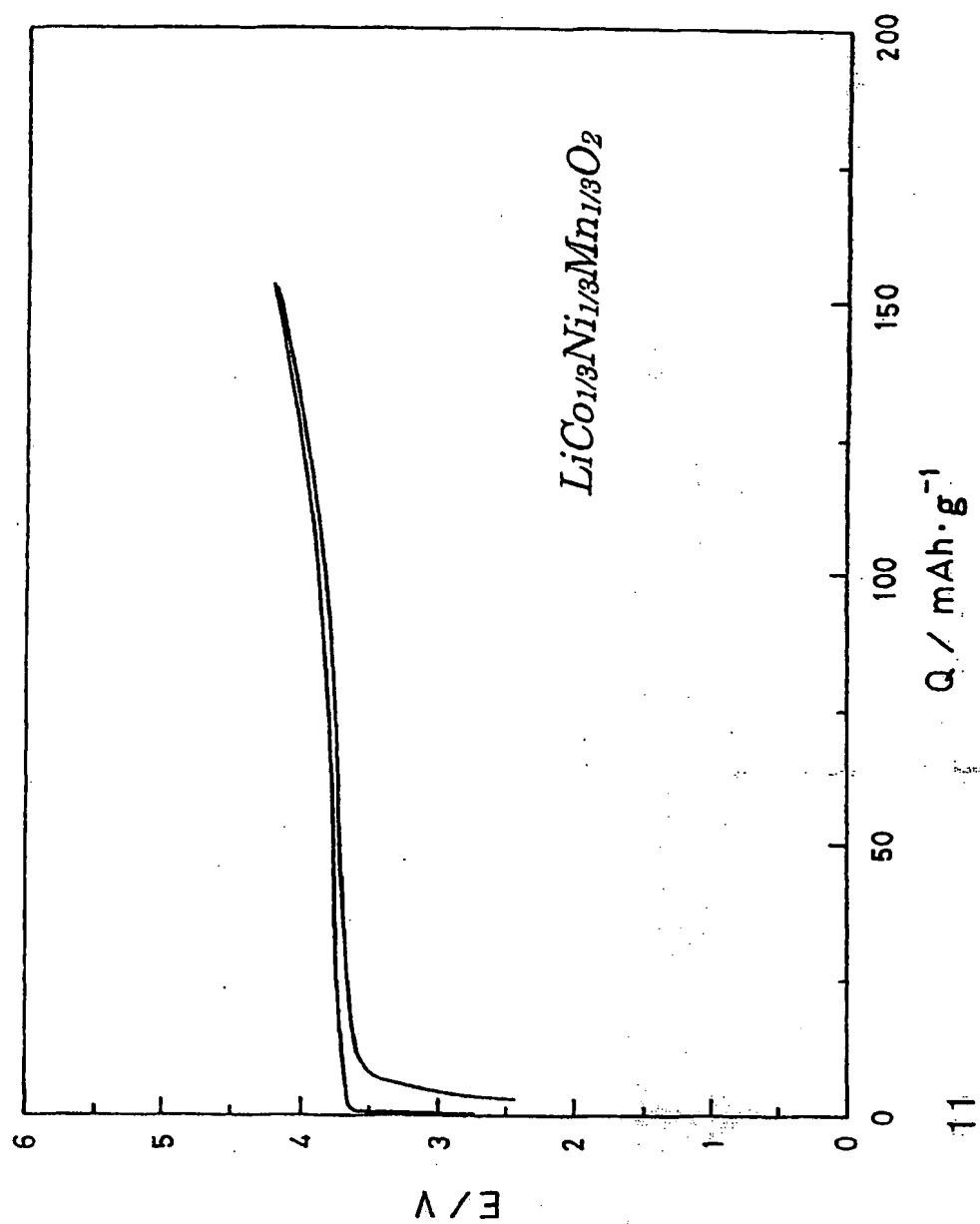


图 11

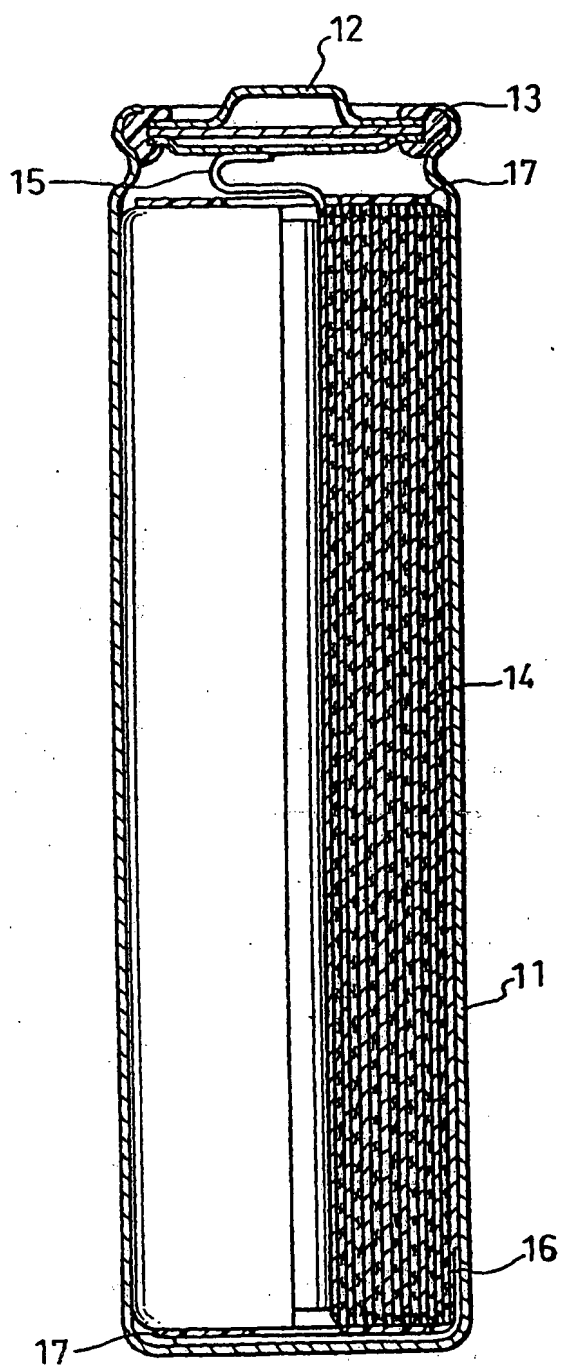


图 12